

Die Hydratation von Hüttensanden und Möglichkeiten ihrer Beeinflussung
zur Optimierung von Hochofenzementeigenschaften

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Geol. Vera Elisabeth Tigges
aus Heessen jetzt Hamm

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

29.01.2009

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. A. Adam
Hauptberichterstatter: Prof. Dr. A. Wolter
2. Berichterstatter: Dr. rer. nat. M. Schneider

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Material- und Naturwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Düsseldorf, den 24.11.2008

Vera Tigges

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 2004 bis 2008 am Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mir bei der Erstellung dieser Arbeit geholfen haben.

Dem Verein Deutscher Zementwerke e.V. und seinem Geschäftsführer Herrn Dr. M. Schneider sei gedankt für die Möglichkeit, die Untersuchungen im Forschungsinstitut durchführen zu können und die Ergebnisse für eine Dissertation nutzen zu können.

Der Wissenschaftsstiftung der deutschen Zementindustrie im Verein Deutscher Zementwerke e.V. sei für die Unterstützung dieser Arbeit mit einem Stipendium gedankt.

Die Dissertation wurde betreut von Herrn Professor A. Wolter von der TU Clausthal. Ihm gilt mein Dank für die wissenschaftliche Betreuung und die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. W. Wassing möchte ich für die Initiierung des äußerst interessanten und anwendungsorientierten Themas sowie für die Förderung, die vielen Diskussionen und die wertvolle Unterstützung bei der Bewältigung dieser Aufgabe danken.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Forschungsinstituts gilt mein Dank für die Unterstützung bei den Versuchen, ihre Zeit und die Erfüllung vieler Sonderwünsche. Insbesondere möchte ich den Abteilungen Zementchemie und Qualitätssicherung für ihre wertvolle Hilfe danken.

Weiterhin möchte ich allen danken, die für mich extern Messungen durchgeführt haben bzw. bei meinen externen Untersuchungen unterstützt haben:

Insbesondere Frau Dr. S. Wildhack vom Max-Planck-Institut für Metallforschung (Pulvermetallurgisches Laboratorium) in Stuttgart für die Einweisung in die Erhitzungsmikroskopie und ihrer Hilfe bei der Auswertung der Untersuchungen, sowie Herrn Professor H. Mayer und Frau F. Toledo vom Anorganischen Institut für Chemie in Tübingen für die NMR-Untersuchungen.

Herzlicher Dank geht auch an Frau S. Wellerdiek für das Korrekturlesen vieler Abschnitte dieser Arbeit.

Ein großer Dank geht an meinen Freundeskreis, der mich v.a. in den letzten Monaten des Zusammenschreibens der Ergebnisse immer wieder aufgemuntert und bestärkt hat. Besonders möchte ich Ilona, Steffi und Yvonne danken.

Herrn K. Kehrmann und Herrn W. Brast von der Possehl Kehrmann GmbH möchte ich für die Gewährung des Freiraums danken, der mir ermöglicht hat, auch während meiner Tätigkeit als Angestellte diese Arbeit weiter voran zu bringen.

Meiner Familie und Martin gilt ein besonders herzlicher Dank für ihren stetigen Zuspruch und die ständige Unterstützung.

1	Einleitung und Problemstellung	01
2	Literaturübersicht	04
2.1	Entstehung und Verwendung von Hüttensand	04
2.2	Viskosität von Hochofenschlacken	09
2.3	Glas und Glaskorrosion	11
2.3.1	Glas	11
2.3.2	Glaskorrosion	15
2.4	Hydratneubildungen bei der Hydratation von Hüttensanden	18
2.5	Reaktivität von Hüttensanden	22
3	Ausgangsstoffe und Experimentelles	30
3.1	Ausgangsstoffe	30
3.1.1	Hüttensande	30
3.1.2	Hochofenzemente	31
3.2	Experimentelles	33
3.2.1	Spezielle Präparationstechniken	33
3.2.2	Physikalische und chemische Untersuchungsmethoden	35
3.2.3	Mikroskopische Untersuchungsmethoden	41
4	Ergebnisse	44
4.1.	Eigenschaften ungemahlener und gemahlener Hüttensande	44
4.1.1	Optisches Erscheinungsbild der ungemahlenden Hüttensande	44
4.1.2	Rasterelektronenmikroskopisches Erscheinungsbild der ungemahlenden Hüttensande	47
4.1.3	Rein- und Rohdichte der Hüttensande	49
4.1.4	Lösungswärme der Hüttensande	50
4.1.5	Röntgendiffraktometrische Untersuchung der Hüttensande	53
4.2	Untersuchungen zum Schmelzverhalten von Hüttensanden	55
4.3	Korrosion von Hüttensanden in wässrigen Suspensionen	60
4.3.1	Suspendierversuche in wässrigen Lösungen und Suspensionen	60
4.3.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der suspendierten Hüttensande	67
4.4	Hydratations- und Bindevermögen reiner Hüttensandmehle	75
4.4.1	Abbindeverhalten von Hüttensand/Wasser-Mischungen	75
4.4.2	²⁷ Al-MAS-Festkörper-NMR-spektrometrische Untersuchungen	76
4.5	Hochofenzemente	81
4.5.1	Eigenschaften der unhydratisierten Hochofenzemente	81
4.5.2	Normmörteldruckfestigkeit der untersuchten Hochofenzemente	82
4.5.3	²⁷ Al-MAS-Festkörper-NMR-spektrometrische Untersuchungen	89
4.5.4	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von Hochofenzementen	92
5	Diskussion	93
5.1	Die Bedeutung des Silikats in Hüttensanden für die Frühfestigkeit von Hochofenzementmörteln und –betonen	93

5.1.1	Einleitung	93
5.1.2	Ergebnisse und Diskussion	94
5.1.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	101
5.2	Verbesserung der Frühfestigkeiten von Hochofenzementen	103
5.2.1	Einleitung	103
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion	104
5.2.3	Wirkung von Metakaolin	106
5.2.4	Wirkung weiterer Additive	110
5.2.5	Verifizierung der Hydrogelbildung	112
5.2.6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	115
5.3	Mechanismen der Hüttensandkorrosion und ihr Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung von Hochofenzementen	117
5.3.1	Einleitung	117
5.3.2	Ursachen für geringe Hochofenzementfrühfestigkeiten	118
5.3.3	Leistungsschwächung von Hüttensand durch kristalline Ausscheidungen	119
5.3.4	Ableitung einer Hypothese zum Titandioxid-Effekt	122
5.3.5	Ausführliche mechanistische Diskussion der Hypothese zum Titandioxid-Effekt	127
5.3.6	Festigkeitsentwicklung durch Gelphasentransformation	135
5.3.7	Zusammenfassung	139
6	Zusammenfassung	141
7	Nomenklatur und Abkürzungen	144
8	Literaturverzeichnis	146
9	Anhang	156

1 Einleitung und Problemstellung

Noch vor genau 100 Jahren verwahrt sich H. Passow in seiner Abhandlung „Die Hochofenschlacke in der Zementindustrie“ [Pas 08] vehement gegen die Einstufung von Hüttensand als „betrügerische Beimischung“ zu Zement. Damals wurde die Frage, ob Hüttensand ein inerter Stoff ist, der also in Mischung mit Portlandzement keinen eigenen aktiven Beitrag zur Hydratationschemie liefert, oder aber die Leistungsfähigkeit eines mit ihm hergestellten Zementes aktiv prägt, noch intensiv diskutiert. Die ursprünglich stark politisch gefärbte Diskussion wurde schließlich anhand von wissenschaftlichen Fakten mit dem Ergebnis abgeschlossen, dass Hüttensand die Eigenschaften von Zementen, insbesondere von Hochofenzementen mit hohem Hüttensandgehalt, eindeutig und durchaus positiv prägt.

Der Einsatz von Hochofenzementen hat sich seither in der Bauwirtschaft über viele Jahrzehnte bewährt. Bei ihrer Hydratation erzeugen sie geringe Hydratationswärme, so dass sie bei der Herstellung massiger Betonbauteile vorteilhaft eingesetzt werden können. Darüber hinaus sind sie in der Gruppe der sulfatwiderstandsfähigen Zemente stark vertreten. Mit Blick auf die internationalen Klimaschutzziele ist das Bestreben der Zementindustrie, neue Wege zur ökologischen Herstellung von Bindemitteln zu finden, stark gewachsen. Dies drückt sich vor allem im zunehmenden Ersatz von Zementklinker durch andere Zementhauptbestandteile aus. Auch dabei spielt Hüttensand eine wichtige Rolle. Die prägenden Eigenschaften des Zementklinkers im Bindemittel verringern sich jedoch oft in dem Maße, in dem sein Anteil im Bindemittel reduziert wird. Wenn die anderen, den Klinker ersetzenden Zementhauptbestandteile diese Eigenschaften nicht kompensieren, prägt sich die Klinkersubstitution im Bindemittel aus. Die Eigenschaften der Substituenten können jedoch auch neue gewünschte Bindemittleigenschaften hervorrufen wie etwa die oben bereits genannten bei Hochofenzementen. Allerdings führt im Fall von Hochofenzementen der Ersatz von Zementklinker oft zu einer Verringerung insbesondere der Frühfestigkeit. Für eine breite Anwendung von Hochofenzementen in verschiedensten Anwendungsfeldern ist dies ein Nachteil, den es aufzuheben gilt.

Für den gezielten und effizienten Einsatz von hüttensandhaltigen Zementen ist das Verstehen der chemischen Reaktivität von Hüttensanden und deren Auswirkung auf die physikalischen Eigenschaften von entsprechenden zementgebundenen Baustoffen notwendig. In bisherigen Forschungsarbeiten wurde fast ausschließlich angenommen, dass die Festigkeitsentwicklung hochofenzementgebundener Baustoffe und die chemische Reaktivität der enthaltenen Hüttensande proportional zueinander sind.

Aktuelle Forschungsarbeiten des Forschungsinstituts der Zementindustrie legen allerdings das Gegenteil nahe [Was 03-1]. Hinsichtlich der Druckfestigkeitsentwicklung leistungsstarke Hüttensande reagieren danach eher verhalten. Leistungsschwache Hüttensande reagieren dagegen in wässrigem Milieu schneller und binden mehr Wasser. Letztere formen dabei in ihren äußeren, von Wasser durchdrungenen Zonen klar differenzierte Schichten aus. Eine Schlüsselrolle bei der Hydratation von Hüttensanden spielt der Aluminiumanteil, der nach dominanten, frühen Reaktionen - vor allem mit Magnesium - noch verfügbar ist. Dieser Aluminiumanteil geht möglicherweise Verbindungen ein, die die Geschwindigkeit der weiteren Wasseraufnahme und damit auch des Fortschritts der Hydratation verringern. In den diesbezüglichen wissenschaftlichen Arbeiten des Forschungsinstituts der Zementindustrie

wird deutlich, dass das Ausmaß der Glaskorrosion auch in engem Zusammenhang mit dem Sulfathaushalt des hydratisierenden Zements steht. Eine Schlüsselrolle kann dabei die Bildung von Ettringit spielen.

Praxiserfahrungen aus dem Einsatz von Hochofenzementen weisen auch dem Gehalt der Hüttensande an Titandioxid (TiO_2) einen entscheidenden Einfluss auf die frühen Druckfestigkeiten hochofenzementgebundener Baustoffe zu. TiO_2 -Gehalte der Hüttensande von mehr als 1,5 % scheinen generell kritisch zu sein. Ab welchen Gehalten aber tatsächlich eine deutliche Verringerung der Frühfestigkeiten eintritt, ist jedoch von Hüttensand zu Hüttensand unterschiedlich. Dies deutet auf weitere Bedingungen hin, die einen erhöhten TiO_2 -Gehalt erst zu einer qualitätsmindernden Größe für Hüttensande machen. Bisherige Erkenntnisse zum Einfluss des Titangehaltes von Hüttensanden auf deren Leistungsfähigkeit als Zementbestandteil sind fast ausschließlich phänomenologischer Natur. Ein grundlegend veränderter chemischer Reaktionsmechanismus aufgrund erhöhter TiO_2 -Gehalte als Ursache für die in manchen Fällen erheblich verringerten Frühfestigkeiten hochofenzementgebundener Baustoffe wurde in wissenschaftlichen Arbeiten trotz wiederholter Versuche bisher nicht nachgewiesen. Der TiO_2 -Gehalt beeinflusst aber möglicherweise physikalische Eigenschaften des Hüttensandglases und verändert dadurch die Bedingungen für den chemischen Angriff des Wassers auf die Hüttensandpartikel während der Hydratation der hüttensandhaltigen Zemente. Der chemische Mechanismus der Hydratation von TiO_2 -reichen Hüttensanden wäre dann nicht prinzipiell anders als bei TiO_2 -armen Hüttensanden.

Aufgrund der gestiegenen Preise für Koks und andere Rohstoffe für die Eisenverhüttung verringert sich der Spielraum der Hochofenbetreiber, Wünsche der Zementindustrie hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der Hüttensande zu berücksichtigen. Ein qualitätsverbessernder möglichst hoher Aluminiumgehalt des Hüttensandes durch Zudosierung von Bauxit erhöht die Produktionskosten in relevantem Maß. Auf die Zugabe größerer Mengen Illmenit bei der Hochofenbeschickung zur Verlängerung der Standzeit der feuerfesten Hochofenauskleidung wird aus denselben Gründen weniger leicht verzichtet. Dadurch erhöht sich der TiO_2 -Gehalt der Hüttensande leicht auf ein kritisches Maß.

In vielen Forschungsarbeiten über Zementeigenschaften und -anwendungen wird die Druckfestigkeit von Zementnormmörteln als Maß für die Qualität dieser Zemente herangezogen. Dieses physikalische Leistungsmerkmal ist durch die Summe verschiedener Faktoren bestimmt. Es steht in enger Beziehung zur Zugbelastbarkeit der durch Hydratation entstandenen Verbindungszonen zwischen den hydratisierenden Zementpartikeln sowie zwischen Zementpartikeln und der Gesteinskörnung. Der Einfluss des Korrosionsverhaltens von Hüttensandmehlen auf die Versagenswahrscheinlichkeit der Hochofenzementmörtel im Druckprüfexperiment soll deshalb geklärt werden. Hierbei ist die (Zug-)Belastbarkeit der parallel zur Partikeloberfläche ausgebildeten Reaktionsproduktschichten um die Hüttensandpartikel von besonderem Interesse.

Auf Basis der neueren Erkenntnisse des Forschungsinstituts der Zementindustrie über die Hydratationschemie von Hüttensanden bieten sich neue Ansätze für die Optimierung der Eigenschaften hüttensandhaltiger Zemente und die Kompensation der derzeit tendenziell negativen Entwicklung der chemischen Zusammensetzung von Hüttensanden.

Mit dieser Arbeit sollen die neuen Erkenntnisse über die chemische Reaktivität von Hüttensanden erheblich vertieft werden. Sie soll helfen, neue Indikatoren für die schnelle Bestimmung der Qualität von Hüttensanden in Bezug auf ihre Verwendung als Zementhauptbestandteil abzuleiten. Anhand dieser neuen Erkenntnisse soll auch der negative Einfluss erhöhter Titandioxidgehalte auf die Frühfestigkeiten hochofenzementgebundener Baustoffe aufgeklärt werden.

Die neuen Beobachtungen zur Beziehung zwischen dem für korrosionshemmende Verbindungen verfügbaren Aluminiumanteil in Hüttensanden und der Frühfestigkeit der entsprechenden Hochofenzemente sollen daraufhin untersucht werden, ob sie zur Steuerung der Hochofenzementeigenschaften bei gegebener Hüttensandzusammensetzung genutzt werden kann.

Schließlich soll versucht werden, die Forschungsergebnisse in die Praxis umzusetzen, mit dem Ziel, die Frühfestigkeiten von hochofenzementgebundenen Baustoffen zu verbessern.

2 Literaturübersicht

2.1 Hüttensand

Seit 1862 ist die hydraulische Wirkung von Hüttensanden bekannt. Hüttensand ist granulierte Hochofenschlacke, die als industrielles Nebenprodukt bei der Roheisenerzeugung durch Abschrecken mit Wasser (Granulation) entsteht. Bild 2-1 zeigt schematisch die Herstellung von Hüttensand.

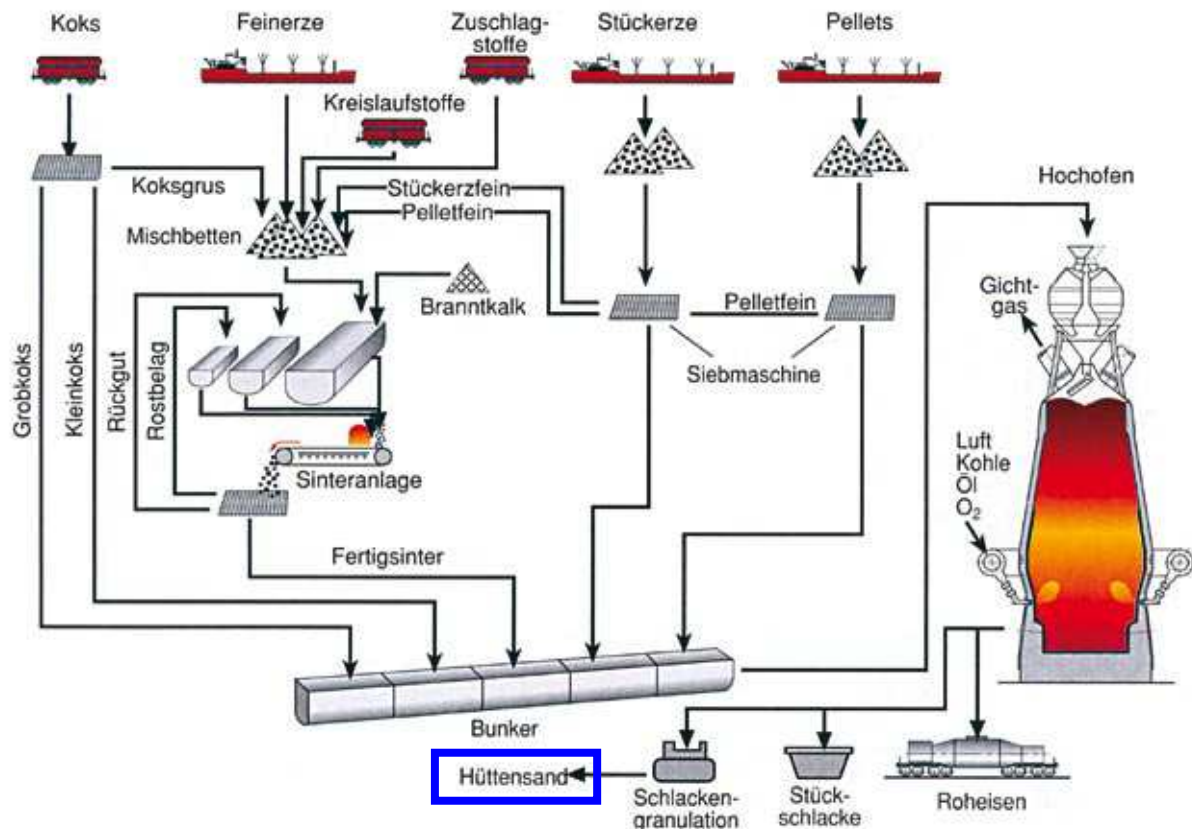


Bild 2-1: Entstehung von Hüttensand im Hochofenprozess [VDE 99]

Hochofenschlacke entsteht bei der Roheisenherstellung dadurch, dass sich die Al_2O_3 - und SiO_2 -reichen Bestandteile der Eisenerze beim Schmelzprozess mit dem Kalkzuschlag zu Kalk-Aluminat-Silikaten verbinden. Dabei wird das metallische Eisen unter der Reduktionswirkung von Kohlenstoff frei und sammelt sich im untersten Teil des Hochofens. Die Schlacke schwimmt aufgrund ihrer geringeren Dichte auf dem Eisen [Pas 13]. Die flüssige Hochofenschlacke wird teilweise langsam an der Luft abgekühlt und kristallisiert dabei fast vollständig. Diese kristalline Schlacke wird Hochofenstückschlacke genannt. Sie weist nach Keil [Kei 63] nur eine sehr geringe hydraulische Aktivität auf und wird vor allem im Straßenbau sowie in der Bauindustrie als inertes Material eingesetzt. Bei Abkühlung von flüssiger Hochofenschlacke unter Einsatz von Hochdruckdüsen mit kaltem Wasser, entsteht Hüttensand. Das schnelle Abkühlen der flüssigen Schlacke erzeugt ein glasartig erstarrtes Material. Die Struktur des Hüttensandglases wird durch den ungeordneten Zustand der Schmelze bestimmt. Hüttensand wird als latent hydraulisch eingestuft. Das heißt, er kann

hydratisieren, wenn er dazu angeregt wird. Die latent-hydraulischen Eigenschaften sind auf den glasig erstarrten Zustand der Schlacke und die damit gebundene Energie zurückzuführen. Hüttensand findet aufgrund dieser latent-hydraulischen Eigenschaften Verwendung als Hochofenzementbestandteil. Als so genannte Anreger für eine ausreichend schnelle Hydratation werden sulfatische oder alkalische Stoffe verwendet. Portlandzementklinker in Verbindung mit dem üblicherweise zur Erstarrungsregelung zugegebenen Sulfatträger gilt deshalb als idealer Anreger für den Hüttensand als Hochofenzementbestandteil.

Nach Ehrenberg [Ehr 06-1] lag in Deutschland im Jahr 2006 die jährliche Hüttensanderzeugung bei ca. 6,9 Mio t (nass) bzw. 6,2 Mio. t (trocken). Der wesentlichste Anteil wurde dabei als Zementbestandteil eingesetzt (s. Bild 2-2).

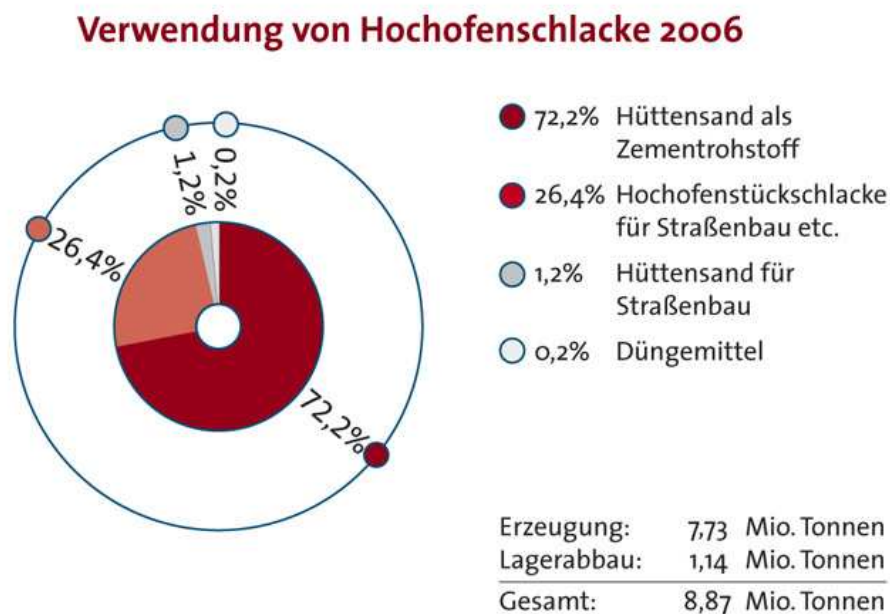


Bild 2-2: Verwendung der Hochofenschlacke in Deutschland [FEh 08]

Bei ihrer Verwendung als Zementbestandteil tragen gemahlene Hüttensande zu einer Reihe positiver Baustoffeigenschaften bei. Sie unterstützen eine hohe Dauerhaftigkeit, da sie zu einer verminderten Kapillarporosität beitragen. Das erhöht den Widerstand gegenüber chemischem Angriff. Sie weisen zudem einen niedrigen wirksamen Alkaligehalt, eine niedrigere Hydratationswärmeentwicklung und ein erhöhtes Chloridbindungsvermögen auf.

Hüttensande nehmen nach Keil eine Sonderstellung innerhalb der hydraulischen Stoffe ein. Hüttensand steht dem Zement in seiner Chemie und seinen hydraulischen Eigenschaften sehr nahe und ist schon als „Zementoid“ bezeichnet worden [Kei 71].

Hüttensande bestehen aus den chemischen Hauptkomponenten CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und MgO und aus den Nebenkomponten TiO_2 , FeO , MnO , S und den Alkalien K_2O und Na_2O . Die chemische Zusammensetzung von Hüttensanden schwankt in einem großen Bereich. Die Hüttensande, die für diese Arbeit verwendet werden, enthalten durchschnittlich 38 % CaO , 34 % SiO_2 , 14 % Al_2O_3 und 10 % MgO . Im quaternären System von Smolczyk [Smo 80] ist der Bereich der üblichen chemischen Zusammensetzung von Hüttensanden eingezeichnet (Bild 2-3; „BF Slag“).

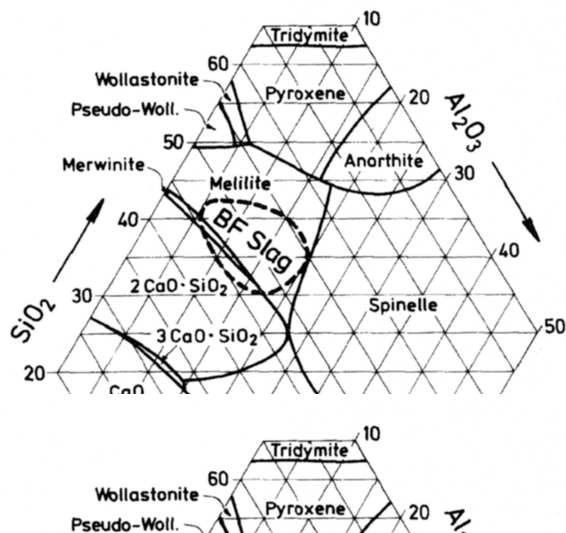


Bild 2-3: Hauptfeld der chemischen Zusammensetzung von Hüttensanden (BF Slag), die 10 M.-% MgO enthalten [Smo 80]

Nach vielen Jahrzehnten Praxiserfahrung mit hüttensandhaltigen Zementen konnten empirisch einige Tendenzen des Einflusses der chemischen Zusammensetzung eines Hüttensandes auf seine Qualität als Zementbestandteil abgeleitet werden. Smolczyk [Smo 80] und Olbrich [Olb 99] fassten diese Praxiserfahrungen qualitativ für die einzelnen chemischen Bestandteile von Hüttensanden zusammen (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1: Tendenzieller Einfluss unterschiedlicher chemischer Bestandteile auf die Qualität von Hüttensanden als Zementbestandteil [Smo 80; Olb 99]

Bestandteil	Gehalt in M.-%	Wirkung auf die Qualität des Hüttensandes als Zementbestandteil
CaO		positiv
MgO	< 12 > 12	positiv negativ
Al ₂ O ₃		positiv
SiO ₂		negativ
Alkalien		positiv
MnO	< 7,5 > 7,5 < 1,4	negativ negativ ohne Wirkung
TiO ₂	< 1 < 4 > 4	ohne Wirkung negativ negativ

Für die Verwendung von Hüttensand als Zementbestandteil beschränken sich die Anforderungen an seine chemische Zusammensetzung nach [DIN 04] auf seine Basizität. Die Basizität wird als das Verhältnis von basischen zu sauren Bestandteilen $[(CaO+MgO)/SiO_2]$ ausgedrückt und dieses muss größer 1 sein. Außerdem muss die Summe aus CaO, MgO und SiO₂ mindestens zwei Drittel der Zusammensetzung des Hüttensandes ausmachen.

Schon seit mehr als 100 Jahren werden solche Kennzahlen aus der chemischen Zusammensetzung der Hüttensande abgeleitet und mit den technischen Eigenschaften der

entsprechenden hochofenzementgebundenen Baustoffe korreliert. Die Übersicht in Tabelle 2-2 [nach Ehr 08-2] listet solche Kennzahlen zur Beschreibung der Hüttensandqualität chronologisch nach ihrer Aufstellung auf. Der Wandel dieser empirisch erarbeiteten Zusammenhänge zwischen chemischen und physikalischen Kenngrößen deutet auch ihre Unschärfe an. Besonders auffällig ist, dass nur wenige dieser Kennzahlen eine Differenzierung der chemischen Hüttensandbestandteile nach unterschiedlichen chemischen Reaktionen erkennen lassen. So bleibt beispielsweise die Rolle des Aluminiumoxids unklar. Bei einigen Kennzahlen wird dieser Bestandteil offensichtlich zu den basischen, bei anderen zu den sauren Komponenten gezählt. Einige Kennzahlen lassen eine differenziertere Betrachtung des nach den Erfahrungen aus der Baupraxis bedeutsamen Bestandteils Aluminiumoxid als teilweise basisch und teilweise sauer erkennen.

Tabelle 2-2: Übersicht über die unterschiedlichen Kennzahlen bei Hüttensanden [nach Ehr 08-2]

Vorschlag/Kriterium	Jahr	Kriterium	Anforderung
„Einfache“ Basizität	1886	CaO/SiO_2	> 1
Norm für Eisenportlandzement	1909	$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$	≥ 1
Norm für Hochofenzement	1917	$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \frac{1}{3} \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \frac{2}{3} \text{Al}_2\text{O}_3}$	> 1
DIN 1164	1932	$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \frac{1}{3} \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \frac{2}{3} \text{Al}_2\text{O}_3}$	≥ 1
bei Hochofenzement:		MnO	$\leq 5 \text{ M.-%}$
DIN 1164	1942	$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	≥ 1
F-Wert nach Keil	1942	$\frac{\text{CaO} + \text{CaS} + 0,5 \times \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{MnO}}$	$> 1,5$
F-Wert nach Sopora	1959	$\frac{\text{CaO} + \text{CaS} + 0,5 \times \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{MnO}_2}$	$> 1,5$
Basizität nach Schwiete	1963	$\frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 - 10}{\text{SiO}_2 + 10}$	-
DIN 1164	1994	$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2}$	> 1
DIN EN 197-1	2001		
prEN 15167	2006	$\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2$	$> 2/3$

Ein Glasgehalt von mindestens zwei Dritteln seiner Masse ist eine weitere Anforderung der DIN EN 197-1 an Hüttensand, der als Zementbestandteil Verwendung finden soll. Bei hochbasischen Hüttensanden werden trotz eventuell vorhandener größerer Mengen entglaster Bestandteile die hydraulischen Eigenschaften nicht beeinträchtigt. Passow [Pas 13] beschreibt jedoch auch Hüttensande mit einem hohen Tonerdegehalt, die trotz eines geringen Basengehalts eine sehr gute Qualität zeigen. Solche Gegensätze spiegeln sich in den verschiedenen Formeln der Tabelle 2-2 wieder.

Einen vollständig glasigen Hüttensand kann es bei gleichzeitig hoher Basizität unter technischen Bedingungen nicht geben, da ein hoher Calcium-Gehalt der Glasbildung entgegenwirkt. Daher sind immer geringe kristalline Anteile im Hüttensand vorhanden [Wan 01]. Die Phasenausscheidung ist prinzipiell von der chemischen Zusammensetzung des Hüttensandes abhängig. In den für eine Verwendung als Zementbestandteil geeigneten

Hüttensanden mit einer ausreichend hohen Basizität treten Merwinite als primäre Mineralphase auf. Dabei beeinflussen auch die Granulationsbedingungen den Kristallisationsvorgang [Wan 01; Wan 03; Kei 63].

Durch den glasigen Zustand des Hüttensandes ist der Energieinhalt von Hüttensand im Vergleich zur korrespondierenden Stückschlacke höher. In Bild 2-4 sind diese energetischen Verhältnisse schematisch dargestellt. Durch das schnelle Abkühlen in Wasser erstarrt die heiße, flüssige Schlacke glasartig. Da sie bei diesem Vorgang nicht kristallisieren kann, verbleibt mindestens die Kristallisationsenergie in der erstarrten Schlacke. Je nachdem, wie weit die Temperatur der Schlacke unmittelbar vor der Granulation oberhalb der Temperatur lag, bei der erste Kristallisation zu festen Phasen möglich ist, kann jedoch die Schlacke weitgehend unstrukturiert sein oder aber bereits eine kleinräumige kristalline Vorordnung ausprägen.

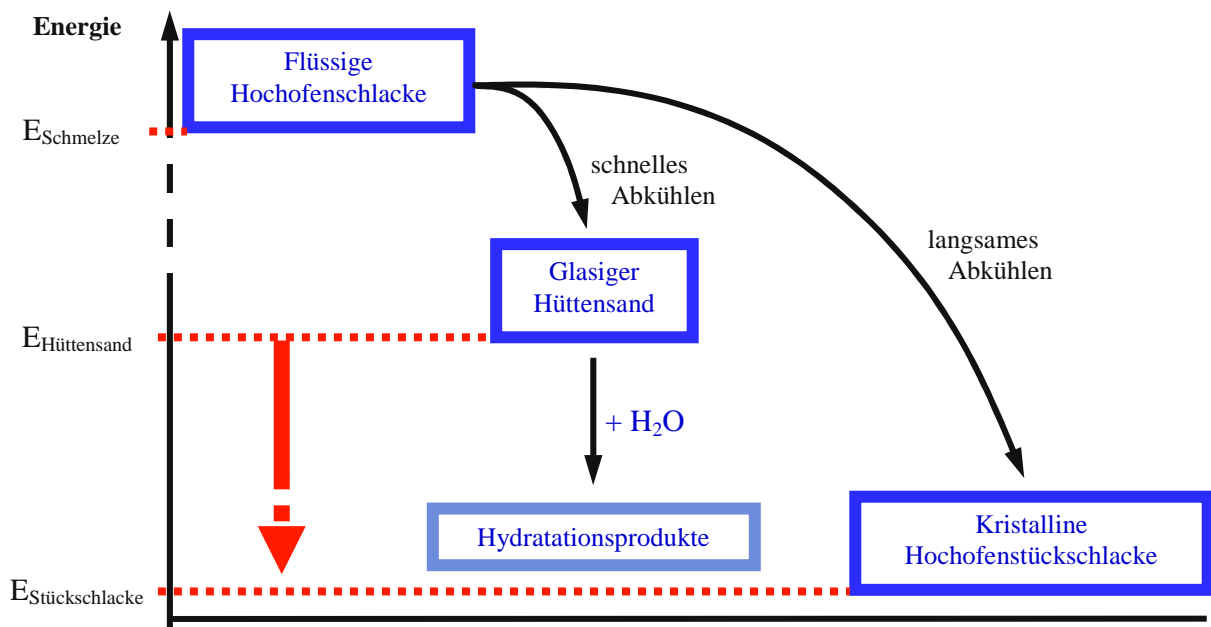


Bild 2-4: Schematische Darstellung des Energieinhalts von Hochofenschlacken nach [Was 05; Ehr 08]

Der Hüttensand versucht, seinen Energieinhalt zu verringern. Bei seiner Verwendung als Zementbestandteil ist dies der "Motor" für die hüttensandtypischen Hydratationsreaktionen. Die chemische Zusammensetzung des Hüttensandes und die sich unter den jeweiligen energetischen Gegebenheiten bei der Granulation (s. auch Abschnitt 2.2) ausprägenden Eigenschaften des Hüttensandes stecken dabei den Rahmen für seine Reaktionsmöglichkeiten ab.

2.2 Viskosität von Hochofenschlacken

Die strukturellen Eigenschaften von Hüttensandglas leiten sich u. a. aus den Bedingungen während der Granulation ab. Je höher die Temperatur der flüssigen Schlacke, desto geringer ist prinzipiell ihre Viskosität (Zähflüssigkeit). In einer heißen, dünnflüssigen Schlacke sind die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schlackebestandteilen gering. Kühlt die Schlacke langsam ab, so nehmen auch oberhalb der Soliduskurve die Wechselwirkungen zwischen den Schlackebestandteilen zu, bis es zur Ausformung erster Vorstufen kristalliner Phasen kommt. Die in der sehr heißen Schmelze zusammengebrochene Fernordnung der Schlackebestandteile wird also beim Abkühlen der Schmelze teilweise wieder hergestellt [Sch 88; Gre 07; Tam 98].

Bei der Abkühlung der flüssigen Schlacke erhöht sich infolge fortgesetzten Schließens von Bindungen ihre Viskosität. Eine Kristallisation wird dadurch weiter erschwert bis schließlich die Viskosität so hoch ist, dass eine Kristallisation praktisch unmöglich ist. Die Schmelze ist dann in das feste Glas übergegangen. Gläser verdichten sich über einen weiten Temperaturbereich [Sch 88]. Bei gleicher Temperatur begünstigt eine geringe Viskosität das Ausgasen einer Schmelze. Zähre Schlacken hingegen neigen zur Einbindung von Gasblasen. Der daraus hergestellte Hüttensand ist eher porös (vgl. Abschnitt 4.1.2). Von höheren Schmelztemperaturen aus abgeschreckte Gläser weisen eine offenere Struktur und geringere Härte auf [Scho 88].

Mußnug beschreibt, dass bei gleicher chemischer Zusammensetzung diejenigen Hüttensande eine bessere hydraulische Erhärtung besitzen, die eine höhere Schmelzungstemperatur erfahren haben [Muß 38].

Nach Kühl erfolgt die Kühlung an einem Schlackenkorn von außen nach innen. Daher können bei Schlacken, die zur Entglasung neigen, die äußeren Hüllen von Schlackekörnern glasförmig erstarren, im Inneren aber Kristallisationsvorgänge ablaufen. Der Hüttensand, der dann nach der Mahlung entsteht, erscheint in seiner Gesamtheit als glasig, ist aber von feinen kristallinen Verbindungen durchsetzt. Schlacken, die zur Entglasung neigen, sind meist sehr kalkreich und tonerdearm. Die Englasung kann durch schnelle und intensive Kühlung verhindert werden [Küh 58].

McCaffrey zeigte durch entsprechende Versuche, dass Magnesium die Viskosität von flüssigen Hochofenschlacken stärker verringert als Kalk. Durch die Verringerung der Viskosität verbessert Magnesium die Fließqualität der Schmelze [McC 31].

Nicht allein die Temperatur, sondern auch die chemische Zusammensetzung von Schlacken beeinflusst die Struktur und die Eigenschaften daraus durch schnelles Abkühlen hergestellter Gläser. Feild konnte zeigen, dass die Temperatur-Viskosität-Beziehungen von den Hauptkomponenten CaO , Al_2O_3 , SiO_2 und den Nebenkomponten MgO , CaS , MnO , FeO , TiO_2 und den Alkalien einer Schlacke bestimmt werden [Fei 18-1; Fei 18-2]. Die Viskosität von Glasschmelzen steigt mit dem SiO_2 -Gehalt und hohe Al_2O_3 -Gehalte in mäßig bis stark sauren Schmelzen bewirken eine hohe Viskosität [Vog 19]. Basische und gleichzeitig CaO -, MgO - und Al_2O_3 -reiche Schlacken sind hingegen eher dünnflüssig. Daher lassen sich nach [Sch 60] kieselsäurereiche Schlacken zu einem langem Faden ausziehen, während kalkreiche

Schlacken als „kurz“ bezeichnet werden. Keil beschreibt den Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Hochofenschlacken auf ihre Viskosität anhand der Liquidus-Temperaturen konkreter Beispiele für diese beiden Schlackentypen [Kei 63] (s. Bild 2-5).

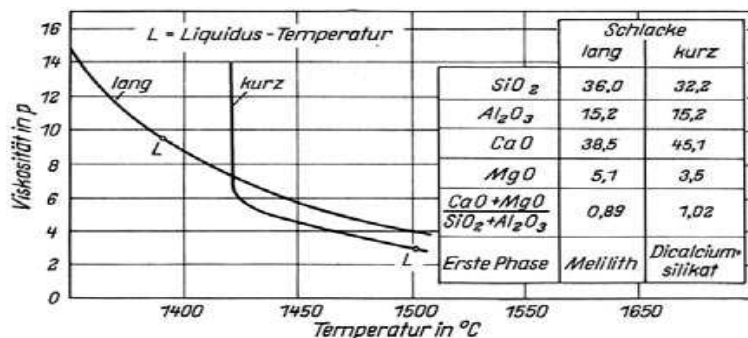


Bild 2-5: Viskosität von „langen“ und „kurzen“ Hochofenschlacken [Kei 63]

Die Zusammensetzung von Hochofenschlacken beeinflusst also ihre Viskosität und damit ihre Fähigkeit, bereits bei relativ hohen Schmelze-Temperaturen Bindungen zwischen den Schlackebestandteilen zu schließen und so Vorstufen kristalliner Phasen auszubilden. Schlacken, die auf diese Weise ihre Viskosität bereits deutlich oberhalb ihrer Solidus-Temperaturen erhöhen können, sollten deshalb und aufgrund der damit verringerten Ausgasung in verstärktem Ausmaß schaumige Schmelzen bzw. poröse Hüttensande ausbilden.

Beim Abkühlen einer Schmelze nimmt im Allgemeinen ihr Volumen ab. Im Normalfall kommt es bei Erreichen des Schmelzpunktes zu einer sprunghaften Volumenverringern durch Kristallisation. Im Gegensatz dazu verdichten sich Gläser über einen weiten Temperaturbereich [Sch 88]. Auch einzelne chemische Bestandteile können die Dichte von Hüttensandglas beeinflussen. So steigt bei ansonsten vergleichbarer chemischer Zusammensetzung die Dichte von Hüttensandglas mit zunehmendem TiO_2 -Gehalt [Wan 02]. Titandioxid ist also unter Berücksichtigung der zuvor genannten Erkenntnisse in der Lage, die Ausbildung von durch Bindungsschlüssen erzeugten, verdichteten Glassubstrukturen zu fördern (s. auch Abschnitt 2.5).

2.3 Glas und Glaskorrosion

2.3.1 Glas

Scholze und Vogel geben umfangreiche eine Übersicht über die verschiedenen Modelle zur Glasbildung [Sch 88; Vog 94]. Ganz allgemein wird Glas im thermodynamischen Sinn als eine eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit gesehen [Tam 33], da es neben seinem Festkörpercharakter auch Eigenschaften von Flüssigkeiten aufweist.

Grundsätzlich werden zwei Theorien zur Glasbildung diskutiert: die Netzwerk- und die Kristalltheorie. Aus diesen leiten sich im Prinzip alle anderen Theorien ab. Nach der Netzwerktheorie liegen im Glas die gleichen Bindungszustände oder Struktureinheiten wie im Kristall vor [Zac 32, War 34]. [Zac 32] ging in seinen Arbeiten davon aus, dass die Koordinationszahl des Kations klein sein muss und ein Sauerstoffatom nicht mehr als an zwei Kationen gebunden sein darf. Er unterscheidet zwischen Netzbildnern (NWB) (Si, B, P, Ge mit einer Koordinationszahl 3 oder 4), die Polyeder erzeugen und Netzwerkwandlern (NWW) (Na, K, Li, Ca mit einer Koordinationszahl 6 oder größer), die die Brücken zerstören und damit das Glasgerüst auflockern. Dazu kommen die Zwischenoxide (Al, Mg, Zn, Pb mit einer Koordinationszahl 4 bis 6), die sowohl als Netzbildner (Koordinationszahl 4) als auch als Netzwerkwandler (Koordinationszahl 6-8) auftreten können, allerdings nicht alleine ein Glas bilden können. Je höher die Zahl an NWW ist, die in ein Glas eingebaut werden, umso stärker wird das Netzwerk aufgelockert und die Beweglichkeit v.a. der Kationen steigt. Die Verteilung der Netzwerkwandler im Glas ist allerdings noch nicht ganz klar. Aus der Literatur wird nicht eindeutig erkennbar, ob in Hochofenschlacken allen Glasbestandteilen immer eine klare netzbildende oder -wandelnde Eigenschaft zugeschrieben werden kann. Da die Elemente Mg, Al, Ti und Mn in unterschiedlichen Koordinationen vorliegen können, sind die beobachteten Auswirkungen dieser Bestandteile auf die Eigenschaften hüttensandhaltiger Zemente ebenso unterschiedlich [Olb 99; Olb 01; Smo 80; Die 49].

In der Glastechnik wird durch den Zusatz von SiO_2 oder Al_2O_3 gezielt die Viskosität erhöht um die so genannte Steinbildung, d. h. Akkumulate von Kristallen zu vermeiden [Gre 07].

Manche Glasbestandteile wirken als „Nucleating Agents“. Dazu zählen P_2O_5 , TiO_2 und ZrO_2 . Bei gezielter Zugabe können sie eine Glas-in-Glas Phasentrennung erleichtern (Glaskeramik). Die „Nucleating Agents“ können durch das Verändern der Glasviskosität oder die Ausbildung von Kristallkeimen die Kinetik der Phasentrennung beeinflussen. Aufgrund ihrer hohen ionischen Feldstärke wirken „Nucleating Agents“ bereits in geringen Mengen. [Tom 71; Sim 70; Ste 71; Doh 67].

In SiO_2 - Al_2O_3 - MgO -Gläsern mit TiO_2 als „Nucleating Agent“ tritt MgTi_2O_5 (Pseudobrookite) als Anfangskristallkern (Primary Crystalline Nuclei) auf. Die Abfolge der Einzelschritte in der aluminosilikatischen Glaskeramikbildung sind die amorphe Phasentrennung, der Niederschlag des Anfangskristallkerns, die Keimbildung und Wachstum von metastabilen Kristallphasen und schließlich die Annäherung zu der stabilen kristallinen Anordnung. Typischerweise bestehen die Anfangskristalle aus Oxidverbindungen (wie TiO_2 und ZrO_2),

die sich aus angereicherten Spezies in der zerstreuten glasigen Phase während der Phasentrennung zusammensetzen [Bea 71].

Schmelzen erstarren aus dem System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ schneller glasig, wenn sie SiO_2 -reich sind. Die Kristallisationskinetik eines solchen Systems, das mit 2-10 % TiO_2 versetzt wurde, ist vielschichtig und komplex. Ti^{3+} -Ionen begünstigen die Kernbildung und Kristallisation stärker als Ti^{4+} -Ionen [Vog 82].

TiO_2 gilt als das bestbekannte Beispiel für einen „Oxide nucleation catalyst“ [McM 64]. TiO_2 ist löslich in der Schmelze, aber bei Verringerung der Schmelzentemperatur schlagen sich viele submikroskopisch kleine Partikel nieder, die die Entwicklung größerer kristalliner Phasen unterstützen können. Die Tendenz von TiO_2 , Zweiphasentrennungen zu veranlassen, kann in der strukturellen Rolle von Titan erklärt werden. Das Ti-Ion hat einen intermediären Effekt in Hinblick auf die Glasstruktur. Einige der Ti-Ionen können die Zentren von netzbildenden Gruppen besetzen. Bei hohen Temperaturen soll das Ti-Ion vierfach koordiniert sein, der generellen Regel folgend, dass die Koordinationszahl mit steigenden Temperaturen abnimmt [Wey 51]. Daher sind bei hohen Temperaturen die O-Gruppen um die Ti-Ionen kompatibel mit dem Silikatnetzwerk und das TiO_2 ist mit der Schmelze mischbar. Während des Abkühlens der Schmelze nehmen die Ti-Ionen eine sechsfache Koordination ein und sind daher nicht länger in der Lage, netzwerkbildende Positionen einzunehmen. Dieses TiO_2 wird somit aus dem Silikatnetzwerk verdrängt und kann als eigene Phase auftreten [McM 64].

Kühl spricht von einer „steckengebliebenen Kristallisation“ bei noch flüssigen Schlacken, wenn es zu der Bildung von Molekülen derjenigen Verbindungen kommt, die sich auch bei langsamer Kühlung ausbilden [Küh 58].

Scholz beschreibt zusammenfassend viele Arbeiten, die sich mit der Entmischungsneigung von Glasschmelzen und Gläsern befassen. Diese Entmischungen sind je nach Zusammensetzung des Glases mit einer Kristallisation verbunden. Dafür ist jedoch zunächst die Bildung von Kristallkeimen erforderlich. TiO_2 hat eine stark keimbildende Wirkung und wird deshalb Glasschmelzen gezielt zugegeben, um die technische Wandlung von Gläsern in Glaskeramik zu erleichtern. Für die Keimbildung in Glassystemen ist zunächst Keimbildungsarbeit aufzubringen, um einen wachstumsfähigen Keim zu erzeugen. Diese ist bis zu einem kritischen Keimradius mit einer Änderung der freien Keimbildungsenthalpie von $\Delta G > 0$ verbunden. Dies kann die Erklärung für die Zunahme des Energieinhaltes vor allem der TiO_2 -reichen Hüttensande bei ihrer Suspendierung in Wasser sein. Die Präsenz von Wasser wird als ein Faktor zur Senkung der kinetischen Barriere der Keimbildung betrachtet. Die Keim- und Kristallbildung wird dabei vermutlich durch eine Absenkung der Grenzflächenspannung erleichtert. Die keimbildungsfördernde Wirkung von TiO_2 kann sich deshalb unter den Bedingungen der Suspendierung in Wasser ausprägen. Das aufgrund der schnellen Abkühlung während der Granulation erstarrte Hüttensandglas kann dann die unter quasi Gleichgewichtsbedingungen während der Abkühlung der Schlacke wahrscheinlich erfolgende Ausprägung einer Glasmischungslücke, d. h. eine Entmischung in verschiedene Phasen beginnen [Sch 88].

Solacolu unterscheidet im Zusammenhang mit der Hypothese der heterogenen Phasenkonstitution von Schlacken bei granulierten Schlacken (Hüttensand) kristalline und quasikristalline Phasen. Unter der quasikristallinen Phase versteht er die Struktur von Zachariasen, die als Ausgangsform der eigentlichen kristallinen Phase betrachtet werden kann. Die kristallinen Phasen stellen die Kristallisierungsphasen des Erstarrungsprozesses dar, sind allerdings in technisch granulierten Schlacken nur in geringem Maße vorhanden. Seine Schmelzversuche im System $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ergaben, dass die Kristallstrukturen der Ca- und Mg-Doppelsilikate eine geringere Beständigkeit aufwiesen und somit reaktiver waren als die Orthosilikate. Die Mg^{2+} -Ionen erzeugten beständigere Strukturen als die Ca^{2+} -Ionen. Die Energiedifferenz zwischen glasigen und auskristallisierten Hochofenschlacken kann je nach der chemischen Zusammensetzung gering sein. Kalkreiche Silikate, die eine hohe Entglasungsneigung aufweisen, können im kristallinen Zustand bessere Bindeeigenschaften aufweisen als im glasigen Zustand (Beispiel: Portlandzementklinker) [Sol 58].

Zur strukturellen Charakterisierung von Gläsern werden vor allem die NMR-Spektroskopie, die Röntgenkleinwinkelstreuung, die Neutronenstreuung, die Elektronenmikroskopie und die IR-Spektroskopie verwendet. Die ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie spielt bei der Strukturuntersuchung bei Silikatgläsern mittlerweile eine wichtige Rolle ein, da mit dieser Untersuchungsmethode die unmittelbare chemische Umgebung des Silikats im röntgen-amorphen Glasnetzwerkes beobachtet werden kann.

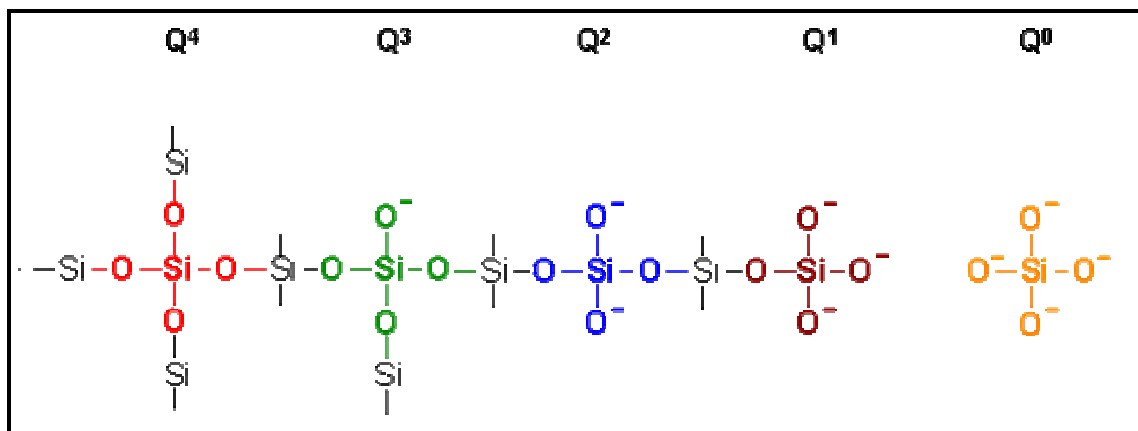


Bild 2-6: Qⁿ-Gruppen-Nomenklatur für Silikate [Sal 08]

Das Si-Atom ist tetraedrisch von vier Sauerstoff-Atomen umgeben (s. Bild 2-6). Die Unterteilung der in Q-Gruppen erfolgt nach der Anzahl der über Brücken-Sauerstoff-Atome angekoppelten Si-Gruppen in Q¹-, Q²-, Q³- und Q⁴-Gruppen.

Die von Lebedev entwickelte Kristallithypothese geht von einer relativ hohen Ordnung der Kationen im Glas, d.h. einer Ausbildung von Kristalliten aus. Die Struktur des Glases besteht danach aus einer Anhäufung von stark deformierten, mikrokristallinen Gebilden, die nur teilweise die Kristallstruktur des entsprechenden kristallisierten Stoffes widerspiegeln. Optisch sind die Kristallite nicht erkennbar [Leb 40; Leb 21].

Bei der Kristallithypothese erfolgte mittlerweile ein Begriffswandel von Kristalliten zu ungeordneten bzw. geordneten Zonen im Glas. Die geordneten Zonen stellen mehr oder weniger stark definierte chemische Verbindungen im Glas dar. Der Zustand des Glases wird als „mikroheterogen“ beschrieben [Por 72]. Lebedev selbst räumte ein, dass kein prinzipieller Unterschied zwischen der Netzwerk- und der Kristallithypothese auszumachen sei. Denn auch in einer idealen Unordnung existieren geordnete Bereiche und die Größe von Kristalliten kann beliebig gering werden [Leb 40].

Manche Autoren betrachten die Glasstruktur auch als dynamisch. Sie kann sich lokal verändern, beispielsweise durch wandernde Alkalien, die zwar spezifische Plätze in der Glasstruktur haben, die allerdings bei längerem Unbesetztsein dieser Plätze relaxieren können. Dabei bewegen sich die Alkalien auf bestimmten Diffusionspfaden [Ing 95].

Eine andere Herangehensweise, die Glasstruktur aufzuklären, wählte Huggins [Hug 54]. Er entwickelte die Struktontheorie, die besagt, dass man aus der Zusammensetzung des Glases seine Dichte berechnen kann. Bei Auftragen von Dichtemesswerten gegen die Zusammensetzungen erkannte er bei bestimmten Zusammensetzungen Unstetigkeiten bzw. Änderungen in den Kurvenverläufen. So genannte Struktone stellen die Baueinheiten (Atome mit ihren Koordinationen) dar. Als Grundprinzip gilt dabei, dass auf kleinem Raum möglichst wenig Überschussladung vorhanden sein soll.

Nach Scholze wird aus der Netzwerkhypothese häufig abgeleitet, dass die Glasstruktur auf der einen Seite ungeordnet auf der anderen aber gleichförmig sein soll [Scho 88]. Bei heterogenen Gläsern können Entmischungen auftreten. Zwischen diesen beiden Grenzfällen gibt es aber Übergänge [Sch 88]. Andere Autoren fordern, dass das Netzwerkmodell nicht länger als Erklärung für die Glasstruktur propagiert werden sollte, sondern die Glasstruktur als das gemeinsame Auftreten von „nonuniform structures“, sog. uneinheitlichen Strukturen in Gläsern betrachtet werden sollte. Die Übergänge in der Glasstruktureausprägung treten nicht nur kurzzeitig als Keime auf, sondern sind typische Struktureinheiten von Gläsern. Diese Nichteinheitlichkeit muss daher eine Bedingung der Glasbildung sein und kann die Kristallisation beeinflussen. Durch Größenabhängigkeit von Clustern und Unterschiede in den Eigenschaften (z. B. der Viskosität) in zwei Regionen kann es zu unabhängiger Kristallisation der zwei Regionen kommen [Roy 71].

Mitte der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts konnten in glasigen Hochofenschlacken Phasentrennungen elektronenoptisch nachgewiesen werden [Vog 65; Bus 67]. Diese Phasentrennungen werden auch bei vielen technischen Gläsern gefunden. Sie stellen sich in Form tröpfchenartiger Entmischungsbezirke dar und werden als wesentliche Strukturelemente dieser Gläser erkannt. Art und Ausbildung solcher Phasentrennungen und Oberflächen beeinflussen stark die Lösungsvorgänge bei der Hydratation von Hüttensanden und damit die Bildung der Hydratphasen in hüttensandhaltigen Zementen. Diese wiederum macht sich in der Festigkeitsentwicklung mit solchen Zementen hergestellter Baustoffe bemerkbar.

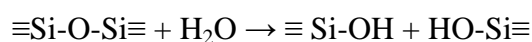
2.3.2 Glaskorrosion

Unter Glaskorrosion wird das Herauslösen von Ionen und somit die Wechselwirkung der Glasoberfläche mit einem Medium, insbesondere mit Wasser und wässrigen Lösungen verstanden. Um die Widerstandsfähigkeit eines Glases verbessern zu können, müssen die Mechanismen der Glaskorrosion in Abhängigkeit der folgenden Parameter bekannt sein [Olb 99; Scho 88]:

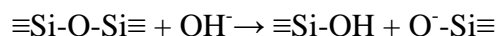
- Glaszusammensetzung
- Homogenität
- Vorgeschichte des Glases
- pH-Wert der Lösung
- Lösung-Feststoffverhältnis
- Temperatur
- Zeit

Grundsätzlich wird zwischen dem Korrosionsangriff von reinem Wasser, alkalischen und sauren Lösungen unterschieden. Beim alkalischen Angriff werden Bestandteile des Glases freigesetzt und somit das silikatische Netzwerk zerstört. Bei einem Angriff durch reines Wasser können ebenso Auflösungs- als auch Auslaugreaktionen auftreten wie bei aggressiveren Medien. Die Reaktionsrate ist meist proportional zur Reaktionszeit. Der saure Angriff ist eine Ionenaustauschreaktion, wobei die H^+ -Ionen gegen Kationen im Glas ausgetauscht werden. Dabei bleibt die silikatische Netzstruktur unbeschadet. Der saure Angriff ist in der Regel als diffusionsgesteuerter Prozess zu sehen. [Sha 84, Sch 88; Vog 92; Wey 75]

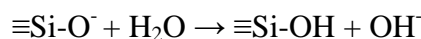
Alle SiO_2 -Modifikationen weisen eine messbare Löslichkeit in Wasser auf [Scho 88]. Durch H_2O kann daher das Si-O-Netzwerk aufgespalten werden:



Nach der Reaktion aller vier Bindungen eines SiO_4 -Tetraeders, liegt formal die lösliche monomere Kieselsäure $Si(OH)_4$ vor. Silikatgläser lösen sich bekanntlich in alkalischen Lösungen leichter auf:



Dabei kann die letzte Gruppe in Gegenwart von H_2O weiter reagieren nach:



Die OH^- -Ionen wirken dabei als Katalysator. Wenn das Netzwerk in Lösung geht, werden die restlichen Bestandteile des Glases auch beweglich. Nach Scholze können allerdings schwerlösliche Verbindungen gebildet werden, die auf der Glasoberfläche abgelagert werden und bei der Ausbildung eines dichten Gefüges wie eine Schutzschicht wirken können [Sch 88].

In der Literatur werden fünf verschiedene Formen des lösenden Angriffes auf Glas (Korrosion), die in Bild 2-7 schematisch dargestellt sind [Hen 78]:

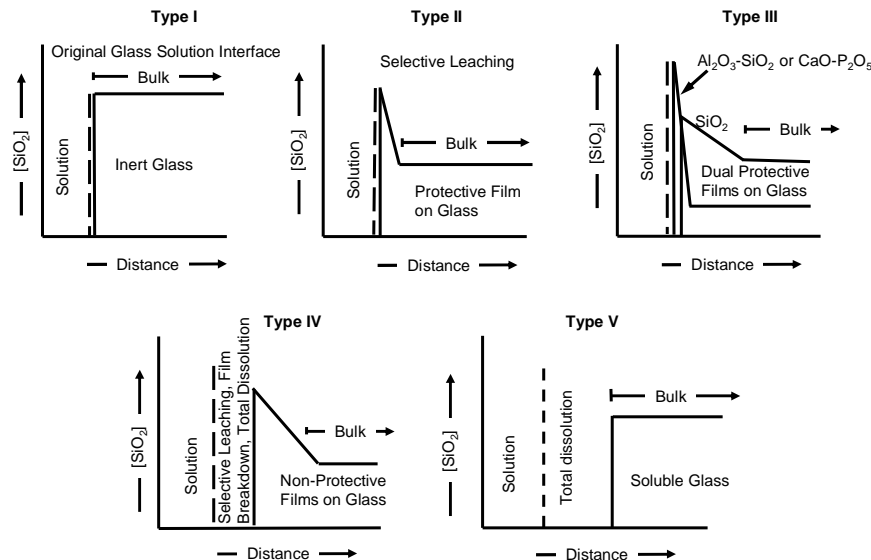


Bild 2-7: Kategorisierung von Oberflächenschichten korrodierender Gläser anhand ihres SiO₂-Gehaltes ([SiO₂]) in Abhängigkeit von der Entfernung zur Glasoberfläche (Distance) [nach Hen 78]

Bei unterschiedlichen Modellen von Korrosionsmechanismen wird nach [Scho 88] davon ausgegangen, dass die Zusammensetzung der angreifenden Lösung konstant bleibt, da ihr Volumen im Vergleich der Glasoberflächengröße groß ist oder sie ständig erneuert wird. Diese idealen Verhältnisse liegen aber in der Realität nicht vor. Die Folge davon ist ein ansteigender pH-Wert und die Vergrößerung der Konzentration der in Lösung gehenden Komponenten. Durch die Änderung des pH-Wertes kann sich der Mechanismus verändern. Die Korrosion kann durch den Konzentrationsanstieg schwächer werden und beim Erreichen des Sättigungspunktes ganz aufhören [Scho 88]. Ein steigender pH-Wert fördert die Netzwerkauflösung. Im pH-Bereich von 4,5 - 9 besteht der wässrige Angriff in einer Kombination von linearer Glasauflösungsrate und einer diffusionsgesteuerten Auslaugung der Alkaliionen [Sme 85]. Dieser Prozess läuft unabhängig von der Zusammensetzung und dem pH-Wert der Korrosionslösung ab. Bei einem pH-Wert von 13 geht der Auslaugungsprozess viel langsamer vonstatten. Als Ursache wird die mögliche Trennung der Silanol-Gruppen betrachtet, die durch die Glaszusammensetzung bestimmt wird.

Al₂O₃ beeinflusst die chemische Beständigkeit eines Glases positiv. Durch Aluminium wird die Phasentrennung der Gelschicht verhindert, wodurch die Gläser chemisch beständiger werden [Was 83].

Eine geringere Dichte bei abgeschreckten Gläsern (also auch bei Hüttensandglas) könnte nach Meinung einiger Autoren ebenso ein Grund für deren geringere chemische Beständigkeit sein, wenn nicht gleichzeitig auf der Oberfläche entstehende Druckspannungen dieser

entgegenwirken. Je nach der Dichte von Gläsern erhöht bzw. verringert sich ihre Beständigkeit gegenüber Wasser [And 66].

Ein korrodierendes Glas erzeugt Schichten mit von außen betrachtet oft folgendem Aufbau [Fen 94]:

- Schicht mit Sekundärphasen
- Gelschicht
- Diffusionsschicht
- Glas

Nach einem anderen Modell kommt es bei der Glaskorrosion zum Auflösen des SiO_2 -Netzwerkes, dem Ausscheiden von sekundären Phasen aus der Lösung und dem Interdiffundieren von Hydroniumionen mit beweglichen Ionen des Glases [Hel 97].

Auch Conrad und Scholze diskutieren den Ionenaustausch und die Gelschichtbildung. Die Auslaugung ist ein Ionenaustauschprozess, bei dem Alkaliionen gegen Protonen mit einer bestimmten Menge von H_2O , das gleichzeitig in das Glas eindringt, ersetzt werden. Ein Massengleichgewicht resultiert in einem H/Na-Verhältnis zwischen 1 und 3. Dieses Verhältnis und die Konzentrationsverteilung der Alkalien im ausgelaugten Glas sind typisch für die Glaszusammensetzung. Die Gelschicht, die dabei gebildet wird, unterscheidet sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung vom Originalglas. Sie enthält Wasser in Form von Silanol-Gruppen und molekulares Wasser [Con 84].

2.4 Hydratneubildungen bei der Hydratation von Hüttensanden

Die Hydratation von Hüttensanden kann als Korrosion beschrieben werden. Nach Wolter kann der Hydratationsmechanismus prinzipiell in zwei Schritte untergliedert werden [Wol 03]:

1. Auslaugung / Auflösung der Glasstruktur
2. Bildung von Oberflächenschichten durch das Erscheinen von Sekundärphasen

Hüttensand besteht grundsätzlich aus den gleichen Oxiden (CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO) wie Zementklinker. Lediglich die Anteile dieser chemischen Bestandteile unterscheiden sich. Bei der Hydratation eines Hochofenzementes hydratisieren die Anteile des Portlandzement unter Freisetzung von Ca(OH)_2 , mit dem die Hüttensandhydratation gestartet wird [Sha 01; Roy 82].

Die Anfangsfestigkeit hydratisierender Zemente wird im Wesentlichen durch den Klinkeranteil bestimmt [Smo 81, Haw 80, Fri 85, Man 97; Roy 82]. Bei Portlandzementen wird diese in starkem Maße von der sehr reaktiven Klinkerphase Tricalciumsilikat (C_3S) geprägt [Bro 00, Sta 98]. Da hüttensandhaltige Zemente durch die Klinkerhydratation angeregt werden, beeinflusst die Klinkerqualität die gesamte Hochofenzementhydratation [Ehr 06-2].

Neben der Wechselwirkung zwischen Portlandzementklinker und Hüttensand wird auch dem Sulfatträger im Hochofenzement ein großer Einfluss auf die Hydratation von Hüttensand und damit auch auf die Leistungsfähigkeit von Hochofenzement zugeschrieben [Dut 90; Kei 63; Sta 98]. In der Praxis wird nach [Sta 98] meistens ein Sulfatträrgemisch mit dem Verhältnis Gips : Anhydrit = 1 : 1 verwendet.

Die Art und Menge der Hydratphasen, die sich bei der Hydratation von Hüttensanden bilden, wird von seinen chemischen Komponenten CaO , Al_2O_3 , SiO_2 und MgO beeinflusst. Wenn der Hüttensand im Hochofenzement gemeinsam mit Klinker und Sulfatträgern reagiert, stammen diese Stoffe (und zusätzlich SO_3) aus allen Komponenten des Hochofenzements [Loc 60].

Dron zeigt in seinen Untersuchungen zu Hüttensanden, dass Magnesium-arme Hüttensande in das System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ eingeordnet werden können (s. Bild 2-8) und sechs verschiedene Hydratationsprodukte (CSH , Ca(OH)_2 , C_4AH_{13} , C_2ASH_8 , CH und CS_2H_3) wahrscheinlich sind [Dro 74].

Nach älteren Untersuchungen geht [Loc 60] davon aus, dass das Vermögen von Hochofenzementen und Portlandzementen, hydraulisch erhärten zu können, gleichermaßen mit der Bildung von Calciumsilikathydratphasen aus dem CaO und SiO_2 der Zemente zusammenhängt. Das Al_2O_3 des Hüttensandes kann in Form von Calciumaluminathydraten und Calciumsilikoaluminathydraten gebunden werden.

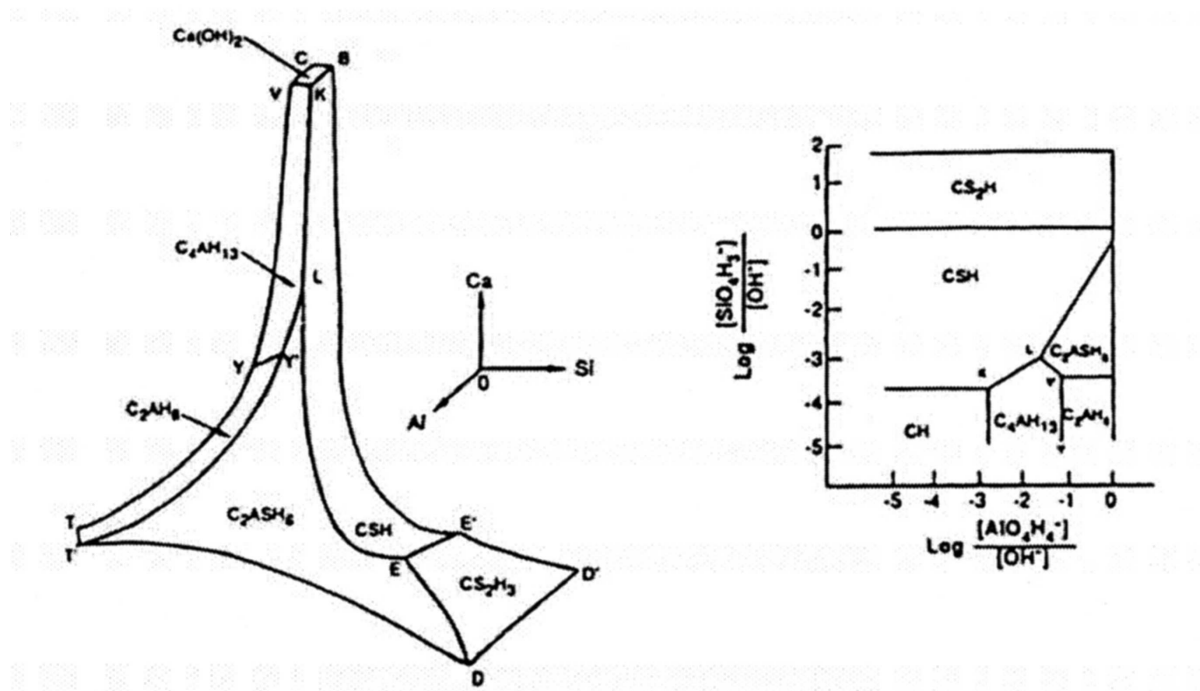


Bild 2-8 Phasendiagramm des Systems CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O [Dro 74]

Nach Schwiete zeigen die Hydratationsprodukte von Hochofenzementen beinahe die gleiche Zusammensetzung, wie sie schon von der Hydratation der Klinkermineralen bekannt sind. Gelegentlich wird von der Bildung von Gehlenithydrat (C₂AH₈) berichtet [Sch 66].

Smolczyk konnte in seinen Versuchen zur Hydratation von Hochofenzementen Aft-Phasen [C₃ (A, F) · 3 (CaSO₄, Ca(OH)₂) · aq], AFm-Phasen [C₃ (A, F) · (CaSO₄, Ca(OH)₂, CaCO₃, CaCl₂) · aq], CSH-Phasen und Ca(OH)₂ nachweisen. Sehr vereinzelt hat er auch noch Gehlenithydrat, Hydrogranat und Dicalciumaluminathydrat beschrieben. Seiner Ansicht nach binden die CSH-Phasen den Al₂O₃-Anteil des Hüttensandes ein, wodurch die Sulfatbeständigkeit von Hochofenzementen erklärt werden könnte. Es ist aber auch theoretisch möglich, dass ein Teil des Al₂O₃ während der Hüttensandhydratation nicht mit der alkalischen Lösung in Berührung kommt und schon vor dem Erreichen des chemischen Gleichgewichts im Inneren des CSH-Gels in einer chemisch inaktiven Form gebunden wird [Smo 65].

Nach Richardson und Regourd sind die festigkeitsbildenden CSH-Phasen in Hochofenzementen ärmer an CaO, allerdings reicher an MgO und Al₂O₃ als die CSH-Phasen aus der Hydratation von Portlandzement [Ric 92; Reg 80]. Die CSH-Phasen im Hochofenzement weisen eine schwach kristalline bis amorphe homogene Struktur auf [Ric 92].

Die alkalische Anregung des Hüttensandes erfolgt durch das im Verlauf der Klinkerhydratation frei werdende Ca(OH)₂. Wu sieht darin den Grund für die häufig geringe Frühfestigkeit von Hochofenzementen. Denn durch die veränderte Mikrostruktur der Hydratationsprodukte und die daraus folgende Bildung großer Mengen von feinen und dichten Hydratphasen auf den Partikeln, die nicht hydratisiert sind, kann ein weiterer Diffusionsprozess behindert werden [Wu 90].

Nach Stark wird durch die Reaktion von C_3S die Calciumionenkonzentration in der Lösung erhöht. Dadurch wird bei der Hydratation des Hüttensandes eine Reaktionsschicht von CSH-Phasen an der Oberfläche der Hüttensandpartikel gebildet, die den Zutritt von Wasser verhindern. Auf diese Weise wird das weitere Auflösen der Hüttensandpartikel gestoppt. Wenn der Ca^{2+} -Gehalt in der Lösung steigt und Alkalien und OH^- -Ionen die Hüttensandoberfläche angreifen, setzt die Hüttensandhydratation erneut ein. Die Folge ist die Ausbildung gut auskristallisierter Hydratschichten [Sta 98].

Die ersten Hydrate werden auf der Oberfläche der Hüttensandkörner gebildet. Mit der Zunahme der Hydratmenge auf den Kornoberflächen wird die Reaktion immer weiter ins Korninnere verlegt. Proportional zu den Al_2O_3 -Gehalten der Hüttensande steigt die gelöste Aluminium-Ionenmenge. Als Reaktionsprodukte entstehen Gehlenithydrat (C_2ASH_8), Hydrogranat (C_3AH_6) und gering kristalline CSH-Phasen. Die von Portlandzementen und Hochofenzementen gebildeten CSH-Phasen unterscheiden sich hinsichtlich des C/S-Verhältnisses. Bei Portlandzementen liegt dieses über 1,5 und in Hochofenzementen um 1,5 [Sta 98].

Auch nach Thienel wird der Hüttensand durch das bei der Hydratation der Calciumsilikate des Portlandzementklinkers frei werdende Calciumhydroxid angeregt. Deshalb wird die mit steigendem Hüttensandgehalt (und gleichzeitig sinkendem Klinkergehalt) verlangsamte Hochofenzement erhärtung allein mit einer aufgrund der verringerten Calciumhydroxidbildung langsameren Reaktion des Hüttensandes erklärt [Thi 08].

Die Hydratationsprodukte von Hochofenzementen haben eine große Ähnlichkeit mit denen des Portlandzements. Sie besitzen allerdings eine feinere Porenstruktur [Thi 08].

Locher stellte bei seinen Arbeiten über die Hydratation von Gläsern des Systems $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ fest, dass deren Festigkeit nach unterschiedlicher chemischer Anregung durch die Bildung silikatischer Hydratationsprodukte bei kieselsäurereichen Gläsern, durch das Auftreten von Aluminathydratphasen bei kieselsäurearmen Gläsern und durch das Entstehen von Alumosilikathydratphasen bei der Erhärtung von Gläsern mit einem mittleren SiO_2 -Gehalt geprägt werden [Loc 60].

Inwieweit die Festigkeitsentwicklung von Hochofenzementen durch eine Abfolge verschiedener Hydratneubildungen in Abhängigkeit von der Hydratationszeit bedingt wird, wird in der Literatur nicht systematisch abgebildet. Vor allem die geringen Frühfestigkeiten von Hochofenzementen, insbesondere bei erhöhten TiO_2 -Gehalten der verwendeten Hüttensande, bleiben weitgehend unerklärt. Einige Autoren gehen davon aus, dass mit steigendem TiO_2 -Gehalt der Vernetzungsgrad des Hüttensandglases zunehmen kann und sich so die strukturelle Packungsdichte erhöhen und die Leistungsfähigkeit der Hüttensande verringern kann [Wan 02; Ehr 06-2; Wol 03].

In neuerer Zeit wurde verstärkt Augenmerk auf die Gelbildung bei der Hydratation von hüttensandhaltigen Zementen gerichtet. Den Begriff „Gel“ beschreiben Brew und Glasser [Bre 05-1] als niedergeschlagene Magnesium-Silikat-Hydratphasen (MSH-Phasen) mit einer geringen Kristallinität, die sich in einem strukturellen Zustand zwischen einem richtigen Gel und kristallinen Phasen befinden. Sie fanden in Hochofenzementen zwei unterschiedliche

Gelphasen. Eine Phase weist die Zusammensetzung von Calcium-Silikat-Hydraten auf und die andere entspricht den MSH-Phasen. Diese Phasen scheinen sich nicht zu vermischen. Die MSH-Phasen haben ein charakteristisches Mg/Si-Verhältnis von 0,67-1,0, wenn bei Raumtemperatur hydratisiert wird. Bei höheren Temperaturen beträgt es 0,75 bis 1,0. Das MSH-Gel tritt zusammen mit der CSH-Phase, Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) und einer wässrigen Phase auf. Das Ca/Si-Verhältnis in der CSH-Phase beträgt dabei 1,4-1,5. Auch hydrotalcitähnliche Phasen werden beschrieben [Bre 05-1].

Wyss befasst sich intensiv mit der Beziehung zwischen der Mikrostruktur von Gelen und den mechanischen sowie rheologischen Eigenschaften von Gelen und partikelreichen Suspensionen. Solche Systeme haben beispielsweise Bedeutung bei der Synthese von Keramiken via Gel-Feststoff-Transformation. Die Gelmikrostruktur prägt entscheidend deren mechanische Belastbarkeit. Die mechanischen und dynamischen Eigenschaften von kolloidalen Suspensionen und Gelen ändern sich drastisch mit der Wandlung ihrer Mikrostruktur [Wys 05]. Dabei werden zwei verschiedene Gelarten unterschieden: homogene und inhomogene. Inhomogene Gele weisen ein höheres E-Modul und eine höhere Fließspannung auf als homogene Gele. Die mechanischen Eigenschaften von konzentrierten Partikel-Gelen werden durch die Inhomogenitäten in ihrer Mikrostruktur positiv beeinflusst [Wys 03]. Mit anderen Worten ausgedrückt bedeutet dies, dass eine Mischung aus mechanisch belastbaren Partikeln umgeben von dichtem Gel eine höhere Druckfestigkeit besitzt als das gleiche Gemisch mit einem verdünnten, z. B. wasserreicheren Gel.

Bei vielen Untersuchungen zu Gelen in verschiedenen Systemen stellte sich heraus, dass es sehr schwierig ist, die Mikrostruktur dieser Systeme experimentell zu untersuchen. Besonders schwer erschien es, Gele in Feststoff-Systemen zu entdecken und zu untersuchen.

2.5 Reaktivität von Hüttensanden

In bisherigen Forschungsarbeiten wurde fast ausschließlich angenommen, dass zwischen der Festigkeitsentwicklung hochofenzementgebundener Baustoffe und der chemischen Reaktivität der enthaltenen Hüttensande ein quasi linearer Zusammenhang besteht. Die Entwicklung der Normmörteldruckfestigkeit wird als Funktion der zunehmenden Bildung von Calciumsilikathydraten (CSH) im Verlauf der Hydratation betrachtet. Bei Hochofenzementen wird angenommen, dass die verschiedenen enthaltenen Hüttensande unterschiedlich schnell zum Aufbau von CSH-Phasen und auf diese Weise zu einer unterschiedlichen Festigkeitsentwicklung beitragen.

Hüttensand wird im Vergleich zu Portlandzement als reaktionsträge betrachtet (latent-hydraulisch). Deshalb zielen Versuche, die Frühfestigkeiten von Hochofenzementen zu verbessern, auf die chemische Anregung des Hüttensandes. So wird in der Praxis von „sulfatischer“ bzw. „alkalischer Anregung“ gesprochen. [Dut 90; Roy 92; Shi 03]

Bild 2-9 zeigt anschaulich das Ausmaß der Beteiligung von hydraulischen, latent-hydraulischen, puzzolanen und inerten Zementbestandteilen an der hydraulischen Erhärtung von Zementen.

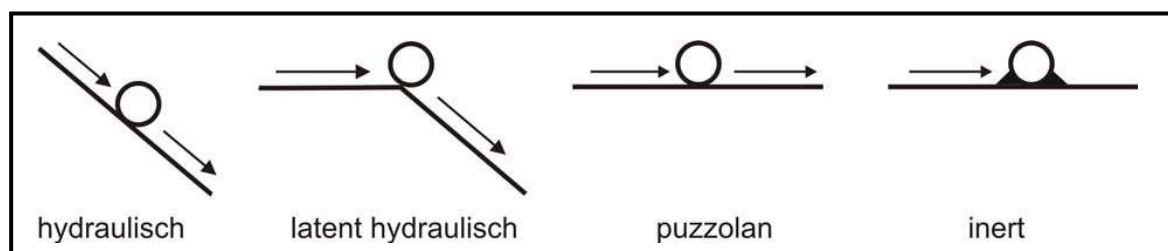


Bild 2-9: Mögliche Beteiligung verschiedener Zementbestandteile an der hydraulischen Erhärtung [Thi 08]

Olbrich und Hooton fassen eine Vielzahl von Faktoren zusammen, die nach Literaturangaben die Hydratation von Hüttensanden beeinflussen und zur Bildung festigkeitsprägender Hydratphasen führen [Olb 99; Hoo 87]. Zu diesen Faktoren zählen:

- Chemische Zusammensetzung des Hüttensandes
- Glasstruktur
- Temperatur
- Physikalische und chemische Effekte
- Zusätze als Produzenten für Reaktionsprodukte mit geringerer freier Energie
- Wasser/Feststoff-Verhältnis
- Beschaffenheit des Umgebungsmedium
- Alterung des Hüttensandes
- Thermische Geschichte des Hüttensandes
- Glasgehalt
- Mahlfineinheit

Die einzelnen chemischen Bestandteile in Hüttensanden haben einen unterschiedlichen Einfluss auf den Festigkeitsverlauf von hochofenzementgebundenen Baustoffen. Nachfolgend sind einige dieser Einflüsse zusammengetragen.

SiO₂

Erhöhte SiO₂-Gehalte in Hüttensanden wirken sich bekannterweise ungünstig aus. Dies drückt sich in der empirisch gewonnenen Erkenntnis aus, dass ein Hüttensand nicht sauer sein darf. Er muss basisch sein (vgl. Abschnitt 2.1). Als sauer gelten solche Hüttensande, in denen das Verhältnis CaO : SiO₂ kleiner als 1 ist [Kei 71]. Ein hoher SiO₂-Gehalt begünstigt zwar die glasige Erstarrung, hat aber bei einem gleich bleibenden CaO-Gehalt einen niedrigeren Al₂O₃-Gehalt zur Folge [Küh 58].

TiO₂

Durch die Zugabe von Ilmenit (FeTiO₃) in den Möller bei der Roheisenerzeugung wird die Lebensdauer des Hochofens verlängert. Das TiO₂ verbleibt in der Schlacke und gelangt so in den Hüttensand. In geringen Anteilen wird es im Hinblick auf die Qualität von Hüttensanden als Zementbestandteil als unkritisch betrachtet. Übersteigt der TiO₂-Gehalt jedoch Werte von ca. 1 M.-%, dann können die Frühfestigkeiten der betreffenden Hochofenzemente stark verringert werden [Smo 80; Olb 99].

Mit steigendem TiO₂-Gehalt nimmt die Dichte der Hüttensande zu und die 2d-Festigkeit mit zunehmendem TiO₂-Gehalt ab [Wan 02] (vgl. Bilder 2-10 a und b). Dies wird mit der von anderen Autoren beschriebenen möglichen vier- bis sechsfachen Koordination des Titans im Glas begründet [Scho 88; Han 80; Kat 84].

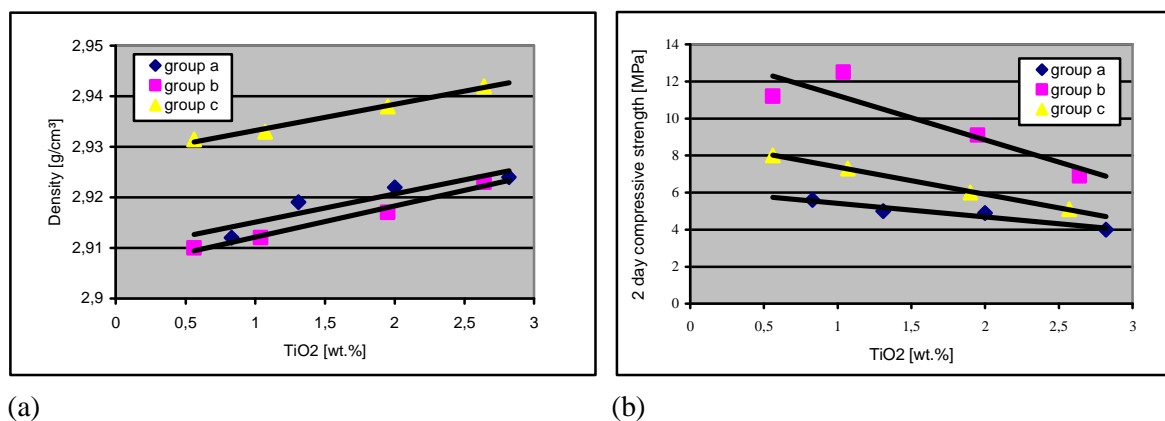


Bild 2-10: Zunahme der Dichte (a) Abnahme der Festigkeiten (b) von Hochofenzementen in Abhängigkeit vom TiO₂-Gehalt der enthaltenen Hüttensande nach [Wan 02]

In manchen Arbeiten wird Titan eine oktaedrisch, tetragonal verzerrte Koordination zugeschrieben. Somit wäre Titan als Netzwerkwandler einzustufen, was eine erhöhte Reaktionsbereitschaft der Glasstruktur zur Folge hätte [Bro 00]. Ti³⁺ und Ti⁴⁺ stellen eher kleine, hochvalente Ionen dar und so haben ihre Bindungen zu den koordinierenden Sauerstoff-Atomen einen hohen kovalenten Anteil. Die Folge dieser kontrahierenden Wirkung des Titans hat veränderte Molvolumina zur Folge. Titan kann daher auch in oktaedrischer Koordination das Glasnetzwerk verdichten und so die Diffusionsmöglichkeiten innerhalb der Glasstruktur behindern. Die Folge ist eine verringerte Geschwindigkeit der

Glasauflösung und eine weniger aktive Teilnahme bei der Ausbildung von CSH-Phasen [Bro 00].

Ehrenberg beschreibt zusammenfassend Untersuchungen, nach denen bei Titangehalten von mehr als etwa 1 Mol-% ein Wechsel von der tetraedischen zur oktaedrischen Koordination erfolgt. Dadurch wird die Glasstruktur verdichtet und die Reindichte der Hüttensande nimmt zu. Gleichzeitig wird der Korrosionswiderstand des Hüttensandglases erhöht [Ehr 06-2].

Auch andere Autoren stellen fest, dass ein TiO_2 -Gehalt über 1 M.-% eine Festigkeitsminderung hervorrufen kann [Dem 80; Lan 01; Wan 02].

Schmelzversuche, bei denen ein Hüttensand gezielt chemisch verändert wurden, zeigten, dass erhöhte TiO_2 -Gehalte bei einem Hüttensand mit höherer Basizität eine deutlich stärker negative Wirkung zeigen, als bei einem Hüttensand mit geringerer Basizität [Ehr 06-2].

Bei Untersuchungen zum Einfluss von TiO_2 auf die Hydratation von C_3S wurde festgestellt, dass TiO_2 den Polymorphismus von C_3S verändert und auf diese Weise die Hydraulizität beeinflussen kann. Vor allem in der frühen Hydratationsphase wurde die Hydratation durch eine TiO_2 -Zugabe bis 2 M.-% verlangsamt. Allerdings ergaben diese Versuche auch, dass der anfängliche Rückstand im Hydratationsfortschritt gegenüber undotiertem C_3S nach einiger Zeit wieder aufgeholt wird [Kat 99].

Durch elektronen-paramagnetische Resonanzmessungen (EPR) an Titan-haltigen Natrium-Silikat-Gläsern konnte gezeigt werden, dass es bei einem TiO_2 -Gehalt über 1 Mol-% zu einer Strukturveränderung im Silikatnetzwerk kommt, die mit einem erhöhten Polymerisationsgrad der Gläser einhergeht [Pél 98].

Weitere Informationen zu TiO_2 und seinen Effekt auf die Glasbildung sind in Abschnitt 2.3 zusammengetragen.

MnO

Ein zunehmender Mangangehalt verringert die Normmörteldruckfestigkeit von hüttensand-haltigen Zementen [Muß 39]. Insbesondere MnO-Gehalte von über 2 M.-% werden als kritisch angesehen [Pas 13]. Nur in geringen Mengen wird Mangan als unschädlich angesehen [Küh 58]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Hüttensande besitzen alle einen MnO-Gehalt von weniger als 1,2 M.-%.

CaO

Schon in den Anfängen der Hüttensandforschung wurde festgestellt, dass sich erhöhte CaO-Gehalte im Hüttensand positiv auf die Festigkeit von Hochofenzementen auswirken [Grü 28; Grü 42]. Für Kühl [Küh 58] stellt der Kalkgehalt einen sehr entscheidenden Faktor dar, da er den größten Einfluss auf das hydraulische Erhärtungsvermögen hat. Extrem hohe CaO-Gehalte erschweren jedoch die Erzeugung von Hüttensand mit einem ausreichend hohen Glasgehalt [Ehr 06-2].

Al₂O₃

Al₂O₃ kann sowohl als Netzbildner als auch als Netzwandler wirken [Scho 88]. Der Einfluss des Al₂O₃-Gehaltes auf die latent-hydraulischen Eigenschaften des Hüttensandes hängt nicht nur von seinem absoluten Gehalt ab, sondern auch von der übrigen Zusammensetzung des Hüttensandes. Beim Vorhandensein von Trennstellenerzeugern wie Alkalien im Glasnetzwerk stehen diese zum Ladungsausgleich zur Verfügung. So können [Al³⁺O₄⁸⁻]⁵⁻-Tetraeder [Si⁴⁺O₄⁸⁻]⁴⁻-Tetraeder ersetzen, wodurch die Korrosionsbeständigkeit des Hüttensandes erhöht wird [Ehr 06-2].

Ein steigender Tonerdegehalt verbessert generell die hydraulischen Eigenschaften von Hüttensanden [Muß 39].

Grün erkannte, dass ein positiver Einfluss von Al₂O₃ auf die Festigkeitsentwicklung vor allem dann gegeben ist, wenn nicht gleichzeitig der SiO₂-Gehalt des Hüttensandes hoch ist [Grü 42].

Werden chemisch gleich zusammengesetzten Gläsern unterschiedliche Mengen an Al₂O₃ zugegeben, bewirkte ein höherer Gehalt an Al₂O₃ bei geringeren Temperaturen eine höhere Viskosität [Sil 08].

Nach Smolczyk wird Al₂O₃ nicht vollständig in die Hydratationsprodukte von hüttensandhaltigen Zementen eingebunden. Er nimmt an, dass die Ausbildung der CSH-Phasen die Hydratation von Al₂O₃ behindert [Smo 65].

Wolter leitet aus Ergebnissen von SNMS -Untersuchungen (SNMS = Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie) ab, dass das Al₂O₃ durch eine verstärkte Ettringitbildung eine positive Wirkung auf die Frühfestigkeit von Hochofenzementen haben kann. Sobald die Ettringitbildung durch einen Mangel an Sulfat beendet wird, hat das Al₂O₃ keinen Einfluss auf die weitere Festigkeitsentwicklung [Wol 03].

MgO

Um die Liquidustemperatur im Möller abzusenken, werden nach [Ehr 06-2] zunehmend dolomitische Zuschläge im Möller verwendet. Der positive Einfluss dolomitischer Kalke auf das Schmelzverhalten von Schlacken ist aber schon länger bekannt [Cze 60]. MgO kann in Abhängigkeit von seinem Masseanteil im Hüttensand einen unterschiedlichen Einfluss auf die Festigkeit hüttensandhaltiger Zemente haben (vgl. Abschnitt 2.1).

MgO kann in Hochofenschlacken ternäre Verbindungen mit CaO und SiO₂ erzeugen [Küh 58]. MgO-Gehalte bis 13 M.-% gelten als unkritisch, selbst wenn der Kalkgehalt entsprechend absinkt [Pas 13].

MgO kann allerdings das CaO im Hüttensand hinsichtlich der positiven Wirkung nicht vollständig ersetzen [Grü 42]. Wolter geht davon aus, dass 25-30 % des Magnesiumanteils in Hüttensanden Silikat in seiner tetraedischen O-Koordination ersetzen kann und so das Glasnetzwerk stabilisiert [Wol 03].

Steigende Gehalte von CaO, MgO (bis 12%), Al₂O₃ und Alkalien bewirken einen Anstieg der Festigkeit hüttensandhaltiger Zemente und steigende Gehalte von SiO₂, TiO₂ (über 4%) und MnO eine Verringerung der Festigkeit [Kol 91; Smo 80].

In [Wan 05] werden ähnliche Schlussfolgerungen gezogen:

- Mit steigendem Al₂O₃- und CaO-Gehalt nimmt die Reaktivität (Anmerkung: gemeint ist die Normdruckfestigkeit) der untersuchten Hochofenzemente zu. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn der Al₂O₃-Gehalt bei 10-15% und der CaO-Gehalt über 40 % lag.
- Zwischen dem Al₂O₃-Gehalt und dem CaO-Gehalt besteht eine starke Wechselwirkung. Der positive Einfluss des Al₂O₃-Gehaltes auf die Reaktivität ist auch vom CaO-Gehalt abhängig. Bei kalkreicheren Hüttensanden ist die Wechselwirkung ausgeprägter als bei kalkärmeren.
- Ein erhöhter TiO₂-Gehalt hat im Allgemeinen eine negative Wirkung auf die Reaktivität. Insbesondere bei tonerdereichen Hüttensanden und bei TiO₂-Gehalten unter 1% ist ein solcher nicht zu beobachten.

Das hydraulische Erhärtungsvermögen von Hüttensanden wird auch von der Schmelztemperatur der Schlacke beeinflusst [Muß 38]. Eine hohe Schmelztemperatur wirkt sich prinzipiell positiv auf die hydraulischen Eigenschaften von Hüttensanden.

Die hydraulische Aktivität von Hüttensanden ist proportional zur Größe ihrer durch die Mahlung bestimmten Partikeloberfläche [Hoo 87; Grü 42]. Allerdings ist eine hohe Feinheit der Hüttensande z. B. wegen ökonomischer Überlegungen und Eigenschaften wie dem Schrumpfen nicht nur positiv zu bewerten.

In [Ehr 01] konnte eine Erhöhung der Frühfestigkeit von Hochofenzementen bei gleich bleibender 28d-Festigkeit durch Einsatz von Feinsthüttensand erreicht werden. Allerdings ist die Herstellung von Feinsthüttensanden wie bereits zuvor erwähnt sehr aufwendig und kostenintensiv und die Auswirkung auf die Dauerhaftigkeit der daraus hergestellten Hochofenzemente ist zu prüfen.

Bei Hüttensanden gleicher Zusammensetzung hat die Granulationstemperatur allein nicht zwingend einen merklichen Einfluss auf die Hydraulizität. Die chemische Zusammensetzung spielt dabei eine wichtige Rolle [Sch 69]. In [Sch 63] sind Zusammenhänge zwischen Druckfestigkeit, Abstichtemperatur, Granulationstemperatur, chemischer Zusammensetzung, Abkühlungsbedingungen, Glasgehalt, Litergewicht und Wassergehalt beschrieben. Zum Erreichen hoher Druckfestigkeiten sind demnach ein hoher Glasgehalt, ein hoher Basengrad und eine hohe Granulationstemperatur notwendig. Damit sind allerdings ein niedriges Litergewicht und ein hoher Wassergehalt der granulierten Schlacke verbunden.

In [Got 85] wurden zwei Gläser aus dem System CaO-Al₂O₃-SiO₂ mit unterschiedlichen mineralogischen und chemischen Zusammensetzungen untersucht. Glas A bestand aus Wollastonit-Gehlenit-Rankinit (Basizitätsfaktor 1,445) und Glas B aus Wollastonit-Gehlenit-Anorthit (Basizitätsfaktor 1,387). Ausgehend von einer Schmelztemperatur von 1600°C hatte eine schnelle Abkühlung besonders bei Glas A einen positiven Einfluss auf dessen Hydraulizität.

Hooton geht davon aus, dass die mineralogische Zusammensetzung von Hüttensandglas einen größeren Einfluss auf die Reaktivität hat als die chemische Zusammensetzung [Hoo 87].

Der Glasgehalt wird stets als ein wichtiger Faktor für ein gutes hydraulisches Erhärtungsvermögen angesehen. Allerdings erhöht ein hoher Kalkgehalt die Entglasungsneigung von Schlacken. Eine leichte Entglasung muss aber unter diesen Bedingungen nicht zwangsläufig mit einer Verringerung der hydraulischen Eigenschaften des Hüttensandes verbunden sein [Küh 58].

Glasige Schlacken können gegenüber kristallinen Schlacken einen höheren Energiegehalt aufweisen und sollen schwächere und labilere Strukturen haben. Deshalb wird einem sehr glasigen Hüttensand eine höhere chemische Aktivität zugesprochen. Untersuchungen haben aber ergeben, dass der Energieüberschuss der glasigen gegenüber kristallinen Schlacken sehr gering sein kann [Sol 58].

Ein vollständiger Glaszustand im Hüttensand bedeutet nicht zwangsläufig eine gute Festigkeitsentwicklung im Hochfenzement [Dem 80]. Die Ergebnisse in Bild 2-11 zeigen, dass keine bemerkenswerte Zunahme der Festigkeit durch einen zunehmenden Glasgehalt bedingt wird. Die Zunahme der Druckfestigkeit beschränkt sich auf max. ca. 1-3 MPa. Allerdings wird eine Steigerung der Reaktivität von Hüttensanden durch Merwinitkristallisation erkennbar, die eng begrenzte submikroskopische Fehlstellen in der Glasstruktur verursacht. Merwinite können Bestandteile der kristallinen Phase von Hüttensanden sein, die im Gegensatz zum Restglas mit Calcium, Magnesium und Silizium angereichert ist. Die daran angrenzende Glasphase kann durch die Aluminiumanreicherung reaktiver sein [Dem 80].

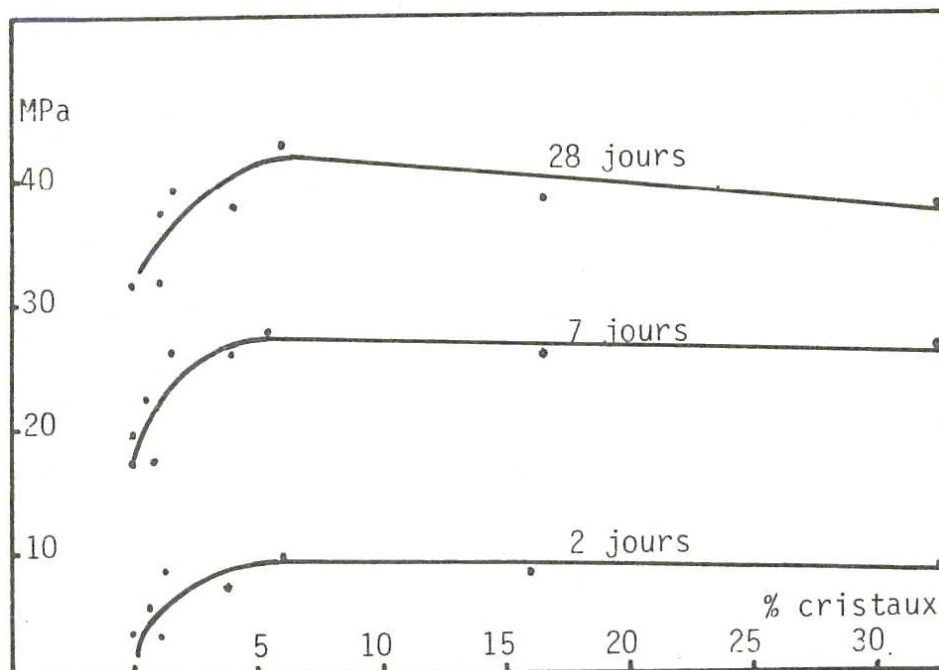


Bild 2-11: Einfluss des kristallinen Anteils in Schlacken auf die Festigkeitsentwicklung von Hochfenzementen [Dem 80].

Merwinitische Entmischung bzw. Merwinitausscheidung sind aber nicht generell mit höherer Hydraulizität des Hüttensandes verbunden [Wan 01]. Der angereicherte Al_2O_3 -Gehalt im

Glasanteil des Hüttensandes hat keinen positiven Einfluss auf die Leistungsfähigkeit eines Hüttensandes, da auch die CaO-, MgO- und Glasgehalte vermindert werden, die für eine gute Hydraulizität wichtig sind.

Schneider stellt hingegen in seiner Dissertation einen direkten Zusammenhang zwischen der Reaktivität von Hüttensanden und den Merwinitausscheidungen in Hüttensanden fest. Der positive Einfluss von Merwinitausscheidungen auf die Festigkeit von Hochofenzementen ist danach mit einer gleichzeitigen Anreicherung des verbleibenden Restglases an Aluminium zu begründen [Sch 08].

Da in modernen Nassgranulationsanlagen stets Hüttensande mit einem Glasgehalt von mehr als 95 % erzeugt werden, kann der Glasgehalt als ein bestimmender Faktor für die Hydraulizität vernachlässigt werden [Ehr 06-2].

Versuche, bei denen aus Hochofenschlacke mit Wasser Kalk extrahiert wurde, führten zu der Theorie der alkalischen Aktivierung von Hüttensanden [D'An 54]. Ohne alkalischen Anreger kam es zum Überkrusten der Kornoberflächen mit sauren Gelen, die durch Quellung das Eindringen des Hydrationswassers in das Korninnere verhinderten. Durch Kalkzugabe konnte infolge der Bildung von Inselsilikaten das Netzwerk der Kieselsäure der Schlackengläser über die flüssige Phase abgebaut werden.

In neueren Untersuchungen wurde nicht nur der Einfluss des Grades der Feinmahlung von Hüttensanden, sondern auch der verschiedener Mahlsysteme auf die Eigenschaften hüttensandhaltiger Zemente untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass insbesondere die Mahlung unter feuchter CO₂-Atmosphäre zu Minderfestigkeiten führt. Als Ursache wurde eine erhöhte CO₂-Bindung in Form von Calciumcarbonat-Verbindungen auf den Partikeloberflächen festgestellt, die eine Festigkeitsbeitragsminderung beim Hüttensand bewirkten [See 08].

In jüngeren Forschungsarbeiten [Was 03-1] konnte gezeigt werden, dass die chemische Reaktivität eines Hüttensandes keineswegs seiner Leistungsfähigkeit im Hochofenzement im Hinblick auf Festigkeitsentwicklung entsprechen muss. Vielmehr tragen nicht die chemisch reaktiven, sondern die im wässrigen Milieu langsamer reagierenden Hüttensande als Zementhauptbestandteil zu hohen Normmörteldruckfestigkeiten bei. Sie sind korrosionsbeständig. Ein hoher Umsetzungsgrad, d. h. eine hohe Reaktivität des Hüttensandes führt hingegen eher zu einer geringen Druckfestigkeit. Die Schlussfolgerung daraus ist: Die chemische Reaktion von Hüttensanden mit Wasser führt zu Reaktionsprodukten, die die Druckbelastbarkeit eines Normmörtelprismas vor allem nach kurzen Hydrationszeiten verringern. Leistungsschwache Hüttensande reagieren in wässrigem Milieu unter Ausbildung klar differenzierter Schichten in ihren äußeren, von Wasser durchdrungenen Zonen. Hüttensande, die im Hochofenzement eine hohe Normdruckfestigkeit erzeugen, korrodieren deutlich langsamer. Eine Schlüsselrolle bei der Hydratation von Hüttensanden spielt der Aluminiumanteil, der nach dominanten, frühen Reaktionen - vor allem mit Magnesium - noch verfügbar ist. Dieser Aluminiumanteil geht möglicherweise Verbindungen ein, die die Geschwindigkeit der weiteren Wasseraufnahme und damit auch des Fortschritts der Hüttensandkorrosion verringern. Es wird deutlich, dass das Ausmaß der Glaskorrosion auch in engem Zusammenhang mit dem Sulfathaushalt des hydratisierenden Zements steht. Eine entscheidende Rolle kann dabei die Bildung von Ettringit spielen. Sie kann jedoch auch

lediglich ein Indikator für die Menge des verfügbaren Aluminiums sein, das gleichzeitig an anderen Reaktionen teilnimmt und so die Eigenschaften des jeweiligen Hüttensands während der Hochofenzementhydratation prägt.

Die Erfordernis eines Schnelltests zum Erkennen von schlechten Hüttensanden (gekennzeichnet durch: geringe Druckfestigkeit, Verwitterung, Ausblühungen, Treiben, Rost an den Eiseneinlagen) wurde schon früh thematisiert [Pas 19]. Als ein wichtiges Kriterium für eine gute Qualität von Hüttensand wurde ihr wasserlöslicher Anteil angesehen. Er sollte nicht über 1,5 M.-% liegen.

Keil zog erste Rückschlüsse auf die Qualität von Schlacken, indem er das äußere Aussehen bewertete (s. Tabelle 2-3).

Tabelle 2-3: Beurteilung von Schlackensand nach dem Erscheinungsbild [Kei 42]

Eigenschaft	Güteklasse I	Güteklasse II
Farbe	weiß, hellgrau, hellgrün, rötlich	dunkelgrün, dunkelbraun, schwarz
Kornform	körnig bis schaumig	körnig bis glasartig
Wassergehalt	15-35 %	5-20 %
Raumgewicht	< 1	> 1
Mahlbarkeit	leichter	Schwerer

Keil bestimmte den hydraulischen Wert von Hochofenschlacken nach ihrer Farbe. Hellere Hüttensande sollten demnach qualitativ besser sein als dunkle, da hellere Farben auf niedrigere Mangan- und Eisengehalte, eine höhere Temperatur beim Erschmelzen und einen höheren Kalkgehalt hinweisen [Kei 61].

3 Ausgangsstoffe und Experimentelles

3.1 Ausgangsstoffe

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden insgesamt 15 Hüttensande verwendet. Diese Hüttensande stammen vornehmlich aus westeuropäischen Hochöfen. Drei Hüttensande wurden in südafrikanischen Hochöfen erzeugt. Diese Hüttensande wurden sowohl direkt als auch in Form von Hochofenzementen untersucht. Die Herstellung der Hochofenzemente erfolgte durch Mischen der gemahlene Hüttensande mit einem Weißzement und einem Gips/Anhydrit-Gemisch. Der Weißzement wurde wegen seines geringen Eisengehaltes ausgewählt, um ggf. Untersuchungen mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie durchführen zu können. Einige Hüttensande wurden außerdem mit zwei üblichen Grauklinkern und dem Gips/Anhydrit-Gemisch zu Hochofenzementen verarbeitet. Mit diesen Hochofenzementen wurde geprüft, ob sich die Untersuchungsergebnisse mit den weißzementbasierten Hochofenzementen prinzipiell auf alle Hochofenzemente übertragen lassen. Zur Verbesserung der Frühfestigkeiten der Hochofenzemente wurden verschiedene Additive eingesetzt. Die Zusammensetzung der untersuchten Hüttensande und Hochofenzemente werden nachfolgend beschrieben.

3.1.1 Hüttensande

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten 15 Hüttensande (HS) werden nachfolgend bezeichnet mit HS A, HS B, HS C, HS D, HS E, HS F, HS G, HS H, HS I, HS J, HS K, HS L, HS O, HS P und HS Q. Alle Hüttensande wurden in einer Laborkugelmühle auf eine Feinheit von ca. $3700 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine gemahlen.

Tabelle 3-1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Hüttensande (Angaben in M.-%; Ø: Durchschnitt) sowie ihre Basizität (Bas.) nach DIN EN 197-1 (2001)

HS	CO ₂	H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	CaO	MgO	S ²⁻	K ₂ O	Na ₂ O	Bas.
A	0,13	0,08	33,0	14,8	0,58	0,18	0,37	0,57	44,6	4,19	0,69	0,62	0,39	1,48
B	0,17	0,11	32,0	17,4	0,99	0,01	0,41	0,47	36,6	10,8	1,29	0,45	0,42	1,48
C	0,24	0,24	35,1	11,3	1,39	0,01	1,33	0,36	40,3	7,88	1,4	0,63	0,42	1,37
D	0,22	0,33	35,9	10,8	0,87	0,01	0,44	0,57	37,8	11,1	1,47	0,78	0,47	1,36
E	0,20	0,11	38,0	9,20	0,33	0,01	0,29	1,18	38,0	10,6	1,22	1,03	0,39	1,28
F	0,16	0,26	34,5	14,8	1,74	0,01	0,60	0,17	34,3	11,7	1,01	0,85	0,46	1,33
G	0,09	0,21	34,7	15,4	1,19	0,01	0,83	0,20	33,8	12,0	1,03	0,73	0,36	1,32
H	0,16	0,25	35,3	10,8	0,37	0,02	0,23	0,21	41,4	10,2	0,78	0,36	0,21	1,46
I	0,12	0,21	34,2	11,2	0,75	0,02	1,21	0,21	41,0	10,1	0,74	0,25	0,20	1,49
J	0,09	0,10	35,4	11,2	1,15	0,02	0,54	0,32	40,3	9,95	0,7	0,31	0,22	1,42
K	0,18	0,21	32,1	16,9	1,28	0,02	0,69	0,67	36,3	10,4	0,86	0,43	0,39	1,45
L	0,19	0,35	31,5	17,2	1,53	0,02	0,86	0,55	36,5	10,1	0,86	0,42	0,40	1,48
O	0,40	0,70	30,6	16,5	0,56	0,02	2,03	0,04	35,4	12,4	1,27	0,61	0,18	1,56
P	0,16	0,28	35,5	14,4	0,66	0,01	0,46	0,92	35,4	10,7	0,99	0,76	0,27	1,30
Q	0,24	0,32	35,0	13,9	1,91	0,01	0,58	0,88	34,5	10,6	0,95	1,06	0,41	1,29
Ø	0,18	0,25	34,2	13,7	1,02	0,03	0,72	0,49	37,7	10,2	1,02	0,62	0,35	1,40

Die thermoanalytisch (CO_2 und H_2O) und röntgenfluoreszenzanalytisch (s. Kapitel 3.2) bestimmte chemische Zusammensetzung aller Hüttensande ist in Tabelle 3-1 zusammengefasst. Bei der Auswahl der Hüttensande wurde eine möglichst breite Variation ihrer chemischen Zusammensetzung angestrebt. Insbesondere die Gehalte solcher chemischen Bestandteile der Hüttensande sollten sich dabei unterscheiden, deren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Hüttensande besonders deutlich ist. Dazu gehören die Bestandteile CaO , Al_2O_3 , MgO , SiO_2 und TiO_2 . Die Gehalte dieser Bestandteile variieren in folgenden Grenzen:

CaO	33,8	-	44,6	M.-%
Al_2O_3	9,2	-	17,4	M.-%
MgO	4,2	-	12,4	M.-%
SiO_2	30,6	-	38,0	M.-%
TiO_2	0,3	-	1,9	M.-%.

In der Gruppe der Hüttensande HS H, HS I und HS J steigt bei ansonsten sehr ähnlicher Zusammensetzung der TiO_2 -Gehalt systematisch an. Diese Hüttensande stammen zudem aus demselben Hüttenwerk und wurden lediglich zu verschiedenen Zeiten hergestellt. Nach den Erfahrungen aus der Praxis der Hochofenzementanwendung kann bei einem TiO_2 -Gehalt im Hüttensand von mehr als 1 M.-% die Normmörtelfrühfestigkeit von Hochofenzementen deutlich verringert werden. Nachfolgend wird deshalb in dieser Arbeit zwischen geringen (< 1 M.-%) und hohen (> 1 M.-%) Titandioxidgehalten unterschieden. Diese 1-M.-%-Grenze ist jedoch kein eindeutiges Kriterium dafür, ob die frühfestigkeitssenkende Wirkung des TiO_2 im Hüttensand zur Ausprägung kommt oder nicht. Es gibt auch TiO_2 -reiche Hüttensande, wie etwa Hüttensand HS L, deren Normmörteldruckfestigkeiten auch nach kurzen Hydratationszeiten sehr gut sind.

3.1.2 Hochofenzemente

Aus den unter 3.1.1 beschriebenen Hüttensanden wurden Hochofenzemente mit stets 65 M.-% Hüttensandanteil - bezogen auf den erstarrungsreglerhaltigen Zement - hergestellt. Als Klinkerkomponente wurde dabei vor allem ein Weißzement (PZ W) verwendet. Der durch den Weißzement eingetragene Erstarrungsregler wurde mit einem 1:1-Gemisch aus Gips (G) und Anhydrit (AnH) derart aufgestockt, dass der SO_3 -Gehalt der Hochofenzemente bei 3,5 M.-% lag. Der Sulfatgehalt der Hüttensande wurde dabei zu Null definiert (s. Tabelle 3-1), da letztere bei der röntgenfluoreszenzanalytischen Differenzierung der bestimmten Gesamtschwefelgehalte in Sulfid- und Sulfatanteile durch die K_β -Satellitenpeakanalyse oft zu hoch berechnet werden. Der Weißzement wurde wegen seines geringen Eisengehalts ausgewählt, da andernfalls bei den Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den hydratisierten Hochofenzementen eine zusätzliche Verbreiterung der Resonanzlinien erfolgt. Diese Resonanzlinien sind aufgrund der glasigen, amorphen Hüttensandglasstruktur ohnehin bereits stark verbreitert.

Für Untersuchungen zur Verbesserung der Frühfestigkeit von Hochofenzementen wurden einzelnen Hochofenzementen geringe Mengen Kalksteinmehl (KS), Aluminiumhydroxid (AH), Metakaolin (MK) und Calciumaluminatzement (CA) zugesetzt (s. Tabelle 3-3).

Metakaolin wurde durch einstündiges Tempern von Kaolin bei 700 °C hergestellt. Neben dem Weißzement wurden außerdem zwei graue Portlandzementklinker (KL A und KL S) für die Herstellung einiger Hochofenzemente verwendet. Die beiden Klinker wurden in einer Laborkugelmühle auf 4000 cm²/g nach Blaine gemahlen und unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Klinkerphasenanteile (s. Tabelle 4-10 in Abschnitt 4.5). Auch bei diesen Hochofenzementen entsprach der Hüttensandgehalt wieder 65 M.-% (erstarrungsreglerhaltig). Mit dem Gips/Anhydrit-Gemisch wurde der SO₃-Gehalt der Hochofenzemente wiederum auf 3,5 M.-% eingestellt. Mit diesen weiteren Hochofenzementen sollte nachgewiesen werden, dass sich das Verhalten der Hüttensande in Gegenwart des Weißzementklinkers nicht grundsätzlich von dem in Gegenwart von Grauklinkern unterscheidet. Außerdem sollte so der Einfluss eines unterschiedlichen Klinkerphasenbestandes auf die Normmörteldruckfestigkeit der Hochofenzemente untersucht werden. Die chemische Zusammensetzung aller Hochofenzementbestandteile (mit Ausnahme der Hüttensande (s. Tabelle 3-1)) wurde thermoanalytisch (CO₂ und H₂O) und röntgenfluoreszenzanalytisch (s. Kapitel 3.2) bestimmt. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 3-2 und 3-3 zusammengestellt.

Tabelle 3-2: Chemische Zusammensetzung der Mischungsbestandteile der untersuchten Hochofenzemente (Angaben in M.-%)

	CO ₂	H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Gips	2,93	18,5	6,24	1,89	0,14	0,03	0,8	0,02	27,9	2,18	39,67	0,48	0,18
AnH	1,61	0,38	0,28	< 0,01	0,07	0,03	< 0,01	0,01	39,9	0,93	56,73	0,01	0,05
KL A	0,15	0,24	22,0	3,64	0,21	0,22	5,98	0,08	65,5	0,73	0,54	0,65	0,14
KL S	0,20	0,35	20,7	5,60	0,27	0,22	3,10	0,06	65,6	1,93	0,82	1,09	0,11
PZ W	2,95	0,75	21,0	4,24	0,14	0,01	0,10	0,03	69,6	0,66	2,27	0,92	0,07

Tabelle 3-3: Chemische Zusammensetzung der Additive Kalksteinmehl (KS), Aluminiumhydroxid (AH), Metakaolin (MK) und Calciumaluminatzement (CA) (Angaben in M.-%)

	KS	AH	MK	CA
SiO₂	1,96	0,01	51,8	4,60
Al₂O₃	0,57	64,5	44,1	52,0
TiO₂	0,04	0,01	1,42	2,15
P₂O₅	0,11	0,01	0,11	0,14
Fe₂O₃	0,38	0,03	0,84	1,51
Mn₂O₃	0,06	0,01	0,01	0,01
CaO	54,6	0,01	0,01	38,5
MgO	0,52	0,20	0,15	0,64
SO₃	0,02	0,03	0,06	0,06
K₂O	0,13	0,01	0,17	0,15
Na₂O	0,02	0,11	0,03	0,02
CO₂	41,5	0,07	0,05	0,12
H₂O	0,31	35,0	1,22	0,18

3.2 Experimentelles

3.2.1 Spezielle Präparationstechniken

Herstellung von hydratisierten Zementsteinproben

Um die Hydratation von Zementen im kleinen Maßstab untersuchen zu können und den Einfluss der Zuschläge zu vermeiden, wurden die Zemente mit einem w/z-Wert von 0,5 für 2, 7 und 28 Tage hydratisiert. Dazu wurden die Mischungen in kleine Kunststoffröhrchen gefüllt und bis zum Ende der gewünschten Hydratationszeit luftdicht verschlossen bei Raumtemperatur gelagert. In einzelnen Fällen wurden 5 M.-% Metakaolin bzw. 3 M.-% Aluminiumhydroxid zugegeben.

Herstellung von Bruchflächenpräparaten

Für die Untersuchung von Bruchflächen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden die o. g. hydratisierten Zementsteinproben nach 2, 7 oder 28 Tagen Hydratation aus den Röhrchen entnommen und durch Druckbelastung mit Hilfe von Zangen so aufgebrochen, dass Bruchflächen entstanden. Für die Untersuchung wurden sie auf Objektträger aufgeklebt und mit Gold bedampft.

Anschliffpräparation von Harzzyklindern mit wasserfreien und wasserhaltigen Proben

A. Anschliffpräparation von Harz-Hüttensand-Gemischen (wasserfreie Proben)

Das Einbettmittel aus Harz Araldit F und Härter HY 905 CR (Verhältnis 1:1) wurde in einem Behälter von Hand schlierenfrei angerührt. Dabei wurde zuerst der Härter eingewogen und dazu die entsprechende Menge Harz. Das Gemisch wurde nun für ca. 50 - 60 Minuten bei 80°C in den vorgewärmten Trockenschrank gestellt. Anschließend wurde 1 M.-% Beschleuniger DY 062 (auf die Gesamtmenge Harz/Härter bezogen) zum Harz/Härter-Gemisch gegeben und ebenfalls schlierenfrei eingerührt. Unter Vakuum wurde die Mischung in zylindrische Latexformen gefüllt, in die getrockneter suspendierter Hüttensand in Form kompakter Stücke oder als Pulver gegeben wurde. Die Formen kamen nach einer kurzen Verweilzeit unter Vakuum zum Aushärten des Einbettmittels über Nacht bei 80°C in einen Trockenschrank. Am nächsten Tag wurden sie mit Hilfe einer Poliermaschine (Roto Pol 35 der Firma Struers) unter Verwendung einer 75 µm-Schleifplatte mit nickelgebundenen Diamanten und mit einer 30 µm-Schleifplatte mit kunststoffgebundenen Diamanten angeschliffen. Als Schleifmittel fungierte Ethanol. Poliert wurden die Anschliffe jeweils für eine halbe Stunde auf Polierscheiben (MD-Largo, Firma Struers). Während dieser Zeit wurden sie alle zehn Minuten mit Diamantspray der (Firma Struers) von 9 µm bis 0,25 µm besprüht. Schleifen und Polieren erfolgt mit der Kraft von 30 N und 150 U/min. Nach den einzelnen Schleif- und Poliervorgängen wurden die Proben in einer mit Ethanol gefüllten Petrischale im Ultraschallbad gereinigt. Für die Untersuchung unter dem REM wurden die Anschliffpräparate mit Kohlenstoff bedampft.

B. Anschliffpräparation von Zementstein (wasserhaltige Proben)

Um den Fortschritt der Hydratation nach bestimmten Zeitpunkten (2, 7 und 28 Tagen) mit dem REM beobachten zu können, bietet sich auch bei Zementsteinen aus hüttensandhaltigen Zementen die Einbettung in Harz an. Dazu wurden die Hochofenzement-Wasser-Mischungen ($w/z = 0,5$) in Kunststoffröhrchen bis zum gewünschten Zeitpunkt hydratisiert. Von den zylindrischen Zementsteinproben wurde ein ca. 10 g schweres Zylindersegment in eine Weichgummi-form gegeben.

Das Einbettmittel aus Harz (Epotek 301-Part A) und Härter (Epotek 301-Part B) (Verhältnis 1:4) wurde in einem Behälter von Hand schlierenfrei angerührt. Daraufhin wurde unter Vakuum das Harz in zylindrische Latexformen gefüllt, in die vorher die hydratisierten Zementsteinproben gegeben worden waren, bis die Formen randvoll gefüllt sind. Nach einer kurzen Wartezeit unter Vakuum bei laufender Pumpe, wurden die Formen in den Trockenschrank gestellt, wo sie für über Nacht bei 20 °C bleiben.

Nach der Aushärtung wurden die Anschliffe aus den Formen gelöst mit einer Poliermaschine (Roto Pol 35 der Firma Struers) unter Verwendung von Schleifscheiben der Korngrößen 75 und 30 µm geschliffen und darauf mit Polierscheiben (MD-Largo, Firma Struers) mit der Körnung 9, 6, 3 und 1 µm unter zusätzlichem Einsatz der entsprechenden Suspensionen mit wasserfreien polykristallinen Diamanten (Firma Cloeren) jeweils für drei Stunden mit 30 N und 150 U/min poliert.

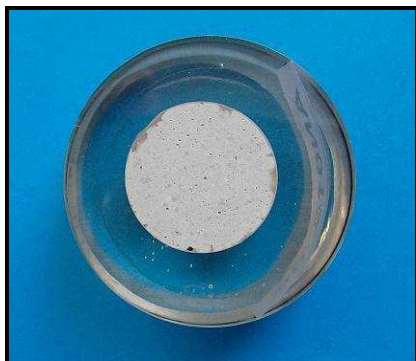


Bild 3-1: Anschliffpräparat eines zylindrischen Zementsteinprobekörpers (Innendurchmesser des Zementsteinpräparats beträgt 2 cm).

Als Schmiermittel wurde Butandiol verwendet. Nach jedem Wechsel der Schleifplatte und der Suspension kamen die Anschliffe in einer ethanolgefüllten Petrischale ins Ultraschallbad, um keine Verunreinigungen auf die nächstfeinere Polierplatte zu verschleppen. Nach dem Schleifen konnten die Anschliffe unter dem REM auf Gefügeveränderungen untersucht werden (s. Bild 3-1).

3.2.2 Physikalische und chemische Untersuchungsmethoden

Blaine-Wert-Bestimmung nach DIN EN 196-6 (2008)

Die spezifische Oberfläche (massebezogene Oberfläche) dient der Beschreibung der Mahlfineinheit von trockenen Stoffen und wird nach DIN EN 196 Teil 6 mit dem Blaine-Gerät ermittelt [DIN 08]. Diese Bestimmungsmethode beruht auf dem Durchlässigkeitsverfahren und die spezifische Oberfläche wird in Beziehung gesetzt zur bekannten spezifischen Oberfläche eines Eichstandards. Bei der Bestimmung des Blaine-Wertes wird die Zeit t gemessen, die eine bestimmte Luftmenge zum Durchströmen eines verdichteten Materialbettes von bestimmter Größe und Porosität benötigt. Unter genormten Bedingungen ist die spezifische Oberfläche proportional zu \sqrt{t} . Die Anzahl und Größe der Poren im gegebenen Materialbett hängt von der Korngrößenverteilung der Stoffpartikel ab. Die Korngrößenverteilung bestimmt somit die für den Luftdurchgang benötigte Zeit.

Bestimmung der Kornverteilung mit der Laser-Granulometrie

Die Kornverteilung wurde mit dem Laser-Granulometer 1064 der Firma Cilas bestimmt. Das dispergierte Probenmaterial wird durch eine Messküvette geführt, die mit Laserlicht einer bestimmten Wellenlänge durchstrahlt wird. An den einzelnen Partikeln wird das Laserlicht gebeugt. Der Multielement-Detektor misst die Fraunhofer-Beugung des Laserlichts, wobei der Beugungswinkel von der Partikelgröße abhängt. Je größer die Partikel sind, desto kleiner sind die Durchmesser der entsprechenden Beugungsringe. So liefern alle Partikel gleicher Größe infolge von Überlagerung des gebeugten Lichts in einer Beobachtungsebene ein System von konzentrischen Ringen, deren Durchmesser in einem mathematischen Zusammenhang zur Partikelgröße steht. Die Lichtintensität dieser Beugungsringe ist proportional zu dem Mengenanteil der betreffenden Partikelgröße. Diese Intensität wird in einer Bildebene erfasst und rechnergestützt ausgewertet [Sch 99].

Dichtebestimmung

Die Dichte der Hüttensande und der Zementklinker wurde mit dem Pyknometerverfahren bestimmt. Dieses Verfahren beruht auf der Verdrängung einer Flüssigkeit (n-Heptan) mit bekannter Dichte in einem Pyknometer (Gefäß bekannten Rauminhaltes). Die Dichte des Materials (ρ_F) berechnet sich nach folgender Formel:

$$\rho_F = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)} \cdot \rho_W \quad \text{Formel 3.1}$$

Dabei ist

- m_0 die Masse des leeren Pyknometers,
- m_1 die Masse des mit Flüssigkeit gefüllten Pyknometers,
- m_2 die Masse des Pyknometers mit dem Festkörper,
- m_3 die Masse des Pyknometers mit dem Festkörper, aufgefüllt mit n-Heptan
- ρ_W die Dichte der Flüssigkeit

Druckfestigkeitsbestimmung nach DIN EN 196-1 (2005)

Die Bestimmung der Druckfestigkeit der Hochofenzemente wurde nach 2-, 7- und 28-tätiger Hydratation gemäß DIN EN 196-1 (2005) an Normmörtelprismen (40x40x160 mm³) ermittelt. Die Lagerung der Prismen bis zum jeweiligen Prüftermin erfolgte gemäß DIN EN 196-1 unter Wasser [DIN 05]. In einem zusätzlichen Experiment wurden zwei Hüttensande ohne Portlandzementklinker und Erstarrungsregler als Bindemittel mit Normsand und Wasser entsprechend den Mischungsverhältnissen gemäß DIN EN 196-1 (2005) angemischt, in Normmörtelprismen überführt und schließlich nach 2, 7 und 28 Tagen auf ihre Druckfestigkeiten hin geprüft.

Prüfung der Stichfestigkeit von abbindenden Hüttensand-Wasser-Gemischen

Um einen schnellen Überblick über die hydraulischen Fähigkeiten von reinem Hüttensanden zu erlangen, wurden Hüttensand-Wasser-Gemische im Verhältnis 2 zu 1 angemischt, in kleine Kunststoffgefäße gefüllt und mit einem Kunststoffstopfen luftdicht verschlossen. Nach 24 Stunden bis zu mehreren Tagen wurde versucht, mit einem feinen Metallspatel in die Mischung einzudringen und so deren Konsistenz zu prüfen. Der Eindringwiderstand der Mischungen wurde qualitativ an einer Skala von 1 (gering) bis 5 (hoch) bemessen.

Abstoppen der Hydratation

Zum Abstoppen der Hydratation der Zementmischungen wurden die hydratisierten Zementproben in eine Pulverisette gegeben, mit Aceton bedeckt und analysefein gemahlen. Das Aceton wurde mit einer Vakuumpumpe durch einen Trichter mit Weißbandfilter abfiltriert. Anschließend wurde jede Probe dreimal mit Diethylether gespült und gemörser, bis der Diethylether verdampft war. Bis zu den Untersuchungen wurden die Proben in Schnappdeckelgläsern luftdicht gelagert.

Kernspinresonanzspektrometrie

Am Institut für Anorganische Chemie der Universität in Tübingen wurden kernresonanzspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Dabei kam die Festkörper-NMR-(Nuclear Magnetic Resonance)-Spektrometrie zum Einsatz. Mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektrometrie können Kerne mit einem magnetischen Moment ($I > 0$) als lokale Sonde sehr genaue Informationen über ihre unmittelbare Umgebung wie z.B. über ihren Bindungswinkel, benachbarte Atome (1. und 2. Koordinationssphäre), die lokale Symmetrie, die Koordinationszahl, sowie zu dynamischen Prozessen beinhalten. Eine wichtige ist die unmittelbare chemische Umgebung eines Atomkerns ist die sogenannte chemische Verschiebung.

Die chemische Verschiebung ist eine durch die Elektronenhülle eines beobachteten NMR-aktiven Atomkerns hervorgerufene Größe. Während der Kernspinresonanzmessung liegt am

Atomkern ein Magnetfeld der Stärke B_0 an. Am Atomkern wirkt jedoch die von B_0 verschiedene sogenannte effektive Magnetfeldstärke B_{eff} . Sie unterscheidet sich von B_0 durch das von den Elektronen induzierte Feld σB_0 . Die den Kern umgebenden Elektronen werden im anliegenden Magnetfeld B_0 bewegt und die so bewegte elektrische Ladung erzeugt wiederum das dem Feld B_0 entgegengerichtete Magnetfeld σB_0 .

Die effektive Magnetfeldstärke ergibt sich somit zu:

$$B_{\text{eff}} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma)B_0 \quad \text{Formel 3.2}$$

σ ist die sogenannte Abschirmungskonstante, die die Abschirmung des Atomkerns durch seine Elektronenhülle beschreibt. Kernnahe Elektronen schirmen dabei stärker ab als kernferne Elektronen. Die Elektronenhülle eines Atoms wird durch seine chemischen Bindungen mit anderen Atomen beeinflusst. Somit beeinflusst die chemische Umgebung eines Atoms in einer chemischen Verbindung das induzierte Magnetfeld und damit das effektive Magnetfeld B_{eff} .

Je kleiner das effektive Magnetfeld B_0 ist, desto größer muss B_0 sein, um den Kern in Resonanz zu versetzen. Dabei bleibt die Frequenz konstant. Wird das Magnetfeld konstant gehalten, muss bei kleinerem B_{eff} die Frequenz ν sinken, um die Resonanzbedingung der NMR

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \text{Formel 3.3}$$

zu erfüllen (γ = gyromagnetisches Verhältnis des jeweiligen Isotops). Die Frequenz ν ist eine Funktion des Magnetfeldes. Deshalb gibt es keine absolute Skala für ein Resonanzsignal. Das Resonanzsignal wird auf das Resonanzsignal einer Referenzsubstanz bezogen. Die Differenz zwischen dem beobachteten Kern X und dem betreffenden Kern Ref der Referenzsubstanz lässt sich wie folgt beschreiben.

$$\Delta B = B(X) - B(\text{Ref}) \quad \text{Formel 3.4}$$

$$\Delta \nu = \nu(X) - \nu(\text{Ref}) = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot \Delta B \quad \text{Formel 3.5}$$

Die Resonanzsignallage für den beobachteten Kern wird durch die chemische Verschiebung δ angegeben.

$$\delta(X) = 10^6 \cdot \frac{\Delta \nu}{\nu} \quad \text{Formel 3.6}$$

Die chemische Verschiebung beschreibt also die Verschiebung des Resonanzsignals des beobachteten Atomkerns relativ zum Resonanzsignal eines entsprechenden Atomkerns einer Referenzsubstanz durch die jeweilige chemische Umgebung des beobachteten Atomkerns. Die chemische Verschiebung ist dimensionslos und deshalb von der Messfrequenz ν und der Magnetfeldstärke unabhängig. Sie ist aber für die jeweilig gegebene chemische Umgebung

eines Atomkerns eine charakteristische Kenngröße. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm.

Für die vorliegende Arbeit wurden die Isotope ^{29}Si und ^{27}Al der Hüttensande und Zementsteine beobachtet. Die chemische Verschiebung der Si-Atome ist u. a. stark abhängig von der Anzahl der Siloxan-Brücken (Si-O-Si) bzw. der Silanol-Gruppen (Si-OH) sowie auch von der Gegenwart über Sauerstoff angebundener Aluminiumatome (Si-O-Al). Lediglich die ^{27}Al -Festkörper-NMR-spektrometrische Untersuchungen an wenigen Proben berücksichtigt und qualitativ für die Verifizierung von indirekt abgeleiteten Informationen verwendet. Auf eine vertiefte Interpretation der NMR-Spektren wurde an dieser Stelle verzichtet.

Der Wandel der chemischen Umgebung der Aluminiumkerne in aluminiumhaltigen Klinkerphasen in die im Laufe der Hydratation gebildeten Produkte lassen sich Festkörper-NMR-spektroskopisch anhand des kernmagnetisch aktiven Isotopes ^{27}Al verfolgen. Aufgrund des relativ hohen gyromagnetischen Verhältnisses und der natürlichen Häufigkeit des Isotops ^{27}Al von 100 % ist die Aufnahme von ^{27}Al -NMR-Spektren mit gutem Signal-Rausch-Verhältnis innerhalb kurzer Zeit möglich. Der halbzahlige Quadrupolkern von ^{27}Al mit dem Kernspin $I = 5/2$ erfordert die Berücksichtigung von Phänomenen der Quadrupolwechselwirkung bei der Interpretation der erhaltenen Spektren.

Paramagnetische Verunreinigungen wie Mn_2O_3 und vor allem Fe_2O_3 erschweren die Analyse von ^{27}Al -NMR-Spektren von Zementen. Durch Wechselwirkungen des Kernspins mit den freien Elektronen dieser paramagnetischen Stoffe erfolgt eine schnelle Relaxation der aufgebauten Magnetisierung. Die zu beobachtende Verbreiterung der Linien kann bis zum Verschwinden der Resonanz in der Basislinie führen und damit qualitative und quantitative Aussagen unmöglich machen. Ein Blick auf die Verteilung des im Zement vorhandenen Eisens als Hauptkomponente der Paramagnetica zeigt jedoch, dass das Eisen vor allem in der C_4AF -Klinkerphase lokalisiert ist. Während die Beobachtung der übrigen vorhandenen bzw. entstehenden Al-Phasen somit kaum behindert wird, sind C_4AF und die direkt daraus hervorgehenden Hydrate mit Hilfe der ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie nicht zugänglich. Im vorliegenden Fall des weißen Portlandzements sind nur Spuren von Eisen vorhanden (0.10 %). Eine Beeinträchtigung der quantitativen Analyse der erhaltenen Spektren durch paramagnetische Verunreinigungen ist nicht zu erwarten.

Die Hydratation der aluminiumhaltigen Phasen von Zementen kann leicht durch Untersuchung der chemischen Verschiebung von ^{27}Al verfolgt werden, da die Hydratation mit einem Wandel von tetraedrisch (T_d) in oktaedrisch (O_h) koordiniertes Aluminium einhergeht. Die Bereiche der chemischen Verschiebung der beiden Koordinationszustände $\text{Al}(\text{T}_d)$ von 90 bis 30 ppm und für $\text{Al}(\text{O}_h)$ von 20 bis -10 ppm sind ausreichend gut voneinander getrennt. Eine exakte Differenzierung in bestimmte Phasen mit oktaedrisch oder tetraedrisch koordiniertem Aluminium ist allerdings schwierig. Auch kann die Erhöhung der elektronischen Abschirmung eines ^{29}Si -Kerns bei zunehmender Kondensation durch den Einbau von Aluminat wieder verringert werden. ^{29}Si -Kerne in höher kondensierten Alumosilikaten zeigen beispielsweise eine vergleichbare chemische Verschiebung wie ^{29}Si -Kerne in schwächer kondensierten reinen Silikaten.

Bei den kernresonanzspektrometrischen Untersuchungen wurde die HPDEC/MAS-Technik (high power decoupling und Rotation um den magischen Winkel von $54^{\circ} 44'$ zur weitestgehenden Eliminierung von Verschiebungsanisotropie und heteronuklearer Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) für ^{29}Si und ^{27}Al verwendet, welche bezüglich ihrer chemischen Verschiebung auf Q8M8 (^{29}Si , 12,05 ppm, ASX 300 von Bruker mit 7,1 T Magnetfeldstärke) bzw. auf Ettringit (^{27}Al , 13,1 ppm, DSX 200 von Bruker mit 4,7 T Magnetfeldstärke) referenziert wurden. Die Rotationsfrequenzen betrugen 4 kHz für ^{29}Si und 10 kHz für ^{27}Al .

Röntgenfluoreszenzanalyse

Mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurde die chemische Zusammensetzung der Hüttensande, der Klinker, der Zusatzstoffe und der Filterkuchen quantitativ ermittelt. Die in einer Probe enthaltenen Elemente werden mit Röntgenstrahlung angeregt und geben Röntgenfluoreszenzstrahlung ab, deren Wellenlängen elementspezifisch sind. Die Strahlung wird durch geeignete Analysatorkristalle auf spezifische Winkellagen gebeugt und dort registriert. Mit Hilfe von Kalibriergraden werden die Zählraten in Element- bzw. Elementoxidgehalte umgerechnet.

Die Proben wurden in Form von Schmelztabletten analysiert, die in einem Schmelzaufschlussgerät hergestellt wurden. Dazu wurde das zu untersuchende Material bei 950°C geglüht und von der geglühten Probe 0,4 g mit 4,0 g Aufschlussmittel (auf Basis von Lithiumtetraborat und Lithiumfluorid) eingewogen. Schmelztabletten weisen eine größere Homogenität (Vermeidung von z. B. Korngrößeneffekten) auf und führen aufgrund der „Verdünnung“ mit dem Aufschlussmittel zu deutlich geringeren Matrix- und Interelementeffekten. Somit wird eine ausreichend genaue und reproduzierbare Messung von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung ohne gesonderte Kalibrierungen mit gleichartigen Referenzproben möglich. Die Untersuchungen wurden mit einem wellenlängen-dispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer (SRS 3400 von Bruker AXS) durchgeführt. Durch die Analyse der Schmelztabletten wurde die glühverlustfreie chemische Zusammensetzung der geglühten Proben ermittelt. Die Berechnung der chemischen Zusammensetzung der Proben erfolgt anhand des gemessenen Glühverlustes oder der Summe von CO_2 und H_2O , wenn die Glühverlustbestimmung durch Oxidation von zum Beispiel sulfidischen oder metallischen Bestandteilen verfälscht wurde. Die CO_2 - und H_2O -Gehalte wurden mit dem Analyseautomaten CWA 5003 der Firma Fisher-Rosemount bestimmt.

Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung beruht auf der Streuung von Röntgenstrahlung an den Elektronen gitterförmig angeordneter atomarer Strukturen. Auf diese Weise lässt sich die mineralogische Zusammensetzung kristalliner Substanzen untersuchen. Die Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit einem Röntgendiffraktometer des Typs „X'Pert Pro MPD“ von PANalytical B.V. durchgeführt. Die vorhandene Cu-Röhre wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Anodenstrom von 40 mA betrieben. Weiterhin ist das System mit einem Multiple-Strip-Festkörper-Detektor und vorgeschaltetem sekundären Ni-Filter ausgestattet. Die Messungen bei Raumtemperatur erfolgten in Bragg-

Brentano-Geometrie über einen Winkelbereich von $5 - 53$ (2θ) mit einer Schrittweite von $\sim 0,033$ (2θ). Die unhydratisierten Ausgangsstoffe konnten in den meisten Fällen direkt als Pulverpräparate gepresst und gemessen werden. Da sich der Einfluss der Hüttensandreaktionen im Wesentlichen indirekt durch die Beeinflussung der Sulfatträgerumsetzung und dem Aufbau von Ettringit zeigt [Was 03-1], wurde auf eine vertiefte Auswertung der Diffraktogramme der hydratisierten Hüttensande und Hochofenzemente verzichtet. Lediglich die Diffraktogramme der unhydratisierten Hüttensande sind in Kapitel 4.1.5 abgebildet.

Hydrationsversuche an reinen Hüttensanden

A. Hydrationsversuche mit Wasserüberschuss in wässrigen Lösungen nach DEV-S4

Um die Wasseraufnahme und das Korrosionsvermögen der Hüttensande zu bestimmen, wurden Mischungen mit einem Wasser-/Hüttensand-Verhältnis von 2 zu 1 hergestellt und sieben Tage in einem Überkopfschüttler nach dem DEV-S4-Verfahren geschüttelt. Nach dieser Zeit wurden die Suspensionen mit einem Büchner-Trichter mit Filterpapier vakuumfiltriert und so in Filtrat und der Filterkuchen getrennt. Als Zusätze wurden bei einigen Versuchen den Suspensionen 5 % Metakaolin oder 3 % Aluminiumhydroxid als reaktive Aluminate zugemischt, um deren Einfluss auf das Hydrationsverhalten der Hüttensande zu untersuchen. Zudem wurde auch mit kaltgesättigter Calciumsulfatlösung suspendiert. Die Filterkuchen wurden bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet und der Wasserverlust ermittelt. Die Filterkuchen wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht. In den Filtraten wurden ionenchromatographisch Calcium, Natrium, Kalium und Sulfat bestimmt. Zudem wurde der pH-Wert der Filtrate gemessen.

B. Hydrationsversuche unter Wassermangelbedingungen

Für die Untersuchung der Hydratation von Hüttensande analog der der Zementsteinhydratation wurden die Hüttensande mit einem Wasser/Feststoff-Wert von 0,5 in kleine Kunststoffröhrchen gefüllt, luftdicht verschlossen und 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurde eine Teilmenge der hydratisierten Hüttensandproben (Hüttensandstein) in eine Pulverisette gegeben und mit Aceton bedeckt analysefein gemahlen. Das Aceton wurde mit einer Vakuumpumpe durch einen Trichter mit Weißbandfilter abfiltriert. Darauf wurde jede Probe dreimal mit Diethylether gespült und gemörsert, bis der Diethylether verdampft war. Bis zu den Untersuchungen wurden die Proben in Schnappdeckelgläsern luftdicht gelagert. Ein anderer Teil der Hüttensandsteine wurde für Bruchflächenuntersuchungen mit dem REM verwendet (s. o.).

Ionenchromatographie

Das Verfahren der Ionenchromatographie (IC) beruht auf der Trennung von Ionen in einer speziellen Trennsäule durch die Verteilung zwischen einer stationären und mobilen Phase. Die Trennung erfolgt durch Ionenaustausch, Ionenausschluss oder Ionenpaarbildung. Für die

Elution wurden Elektrolytlösungen verwendet (mobile Phase / Eluent). Die Detektion der getrennten Ionen erfolgt durch Messung der Leitfähigkeit. Die verdünnte Probe wird in ein Röhrchen (Vial) gefüllt, welches in den Probenautomaten des Ionenchromatographen eingestellt wird. Durch eine Pumpe wird die Probenlösung über eine Probenschleife und ein 4-Wege-Ventil in den Analysator transportiert. Für die Untersuchungen wurde der Ionenchromatograph DX 500 der Firma Dionex eingesetzt. Die Bestimmungsgrenze dieser Analysetechnik liegt für die meisten der untersuchten Ionen bei einer Konzentration von 0,01 mg/l. Das System arbeitet mit einem elektrochemischen Suppressor, der die hohe Hintergrundleitfähigkeit der für die Elution der Ionen verwendeten Elektrolytlösung chemisch reduziert und die zu analysierende Probe in eine stärker leitende Form überführt. Die Probenlösung wird hierbei zuerst über die Vorsäule, die zur Entfernung eventueller Verunreinigungen dient (Schutz der Haupttrennsäule) und danach über die Haupttrennsäule gepumpt. Beide Säulen bestehen aus der gleichen Trennphase. Die Proben wurden jeweils so verdünnt, dass die Analytkonzentrationen im kalibrierten Konzentrationsbereich lagen. Die Kalibration wurde mit Ein- und Mehrelementstandards ausgeführt. Für Anionen und Kationen werden unterschiedliche Trennsäulen verwendet.

pH-Wert-Bestimmung

Der pH-Wert steht als Maßzahl für die enthaltene Wasserstoffionenkonzentration in wässrigen Lösungen. Er wurde mit einem pH-Meter der Firma WTW bestimmt. Hierbei wurde eine Elektrode mit einer mit Kaliumchloridlösung gefüllter Glasmembrankugel in die zu messende wässrige Lösung eingetaucht. Durch die Neigung der Wasserstoffionen, sich in dünner Schicht an der Glasoberfläche anzulagern, baut sich eine galvanische Spannung im Inneren der Kugel auf. Dabei entsteht eine galvanische Zelle, deren elektromotorische Kraft relativ zu einer von den Wasserstoffionen unabhängigen Bezugselektrode gemessen wird. Vor den Messungen wurde die pH-Elektrode mit Hilfe von Pufferlösungen mit definierten pH-Werten (4 und 7) kalibriert und justiert.

Lösungswärmebestimmung

Die Lösungswärme der Hüttensande und Hochofenzemente wurde durch ihre vollständige Auflösung in einer Mischung aus Salpeter- und Flusssäure in einem Kalorimeter bestimmt. Die dabei freigesetzte Lösungswärme wurde anhand der Temperaturerhöhung bestimmt und in J/g angegeben.

3.2.3 Mikroskopische Untersuchungsmethoden

Hochtemperaturmikroskopie

Die hochtemperaturmikroskopischen Untersuchungen wurden am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart an Pulverpresslingen (s. Bild 3-2) durchgeführt. Diese Pulverpresslinge wurden aus den gemahlenden Hüttensanden hergestellt, die in ein Pressgefäß eingefüllt und zunächst auf einem Vibrationsstisch (Fa. Engelmann) verdichtet wurden.

Danach wurden in einer hydraulischen Pulverpresse (Fa. Paul Weber) die etwa 5 mm² großen Presslinge in Zylinderform hergestellt. Die Pressdauer betrug 60 s.



Bild 3-2: Pulverpressling aus Hüttensand auf der Al₂O₃-Platte

Der elektrisch beheizte Hochtemperaturofen der Firma Gero ist für eine maximale Dauerbetriebstemperatur von maximal 1800°C ausgelegt.

Nachdem die Probe auf einer Korundplatte in den Ofen geschoben wurde (s. Bild 3-3) und das Temperaturprogramm gestartet wurde, erfasst die Kamera des Erhitzungsmikroskops fortlaufend Bilder der Probe, die an die im Rechner installierte Videointerface-Karte übertragen und dort in ein digitalisiertes Graustufenbild umgewandelt wurden. Die Auswertesoftware übernimmt in regelmäßigen Intervallen das Bild und wertet es aus.

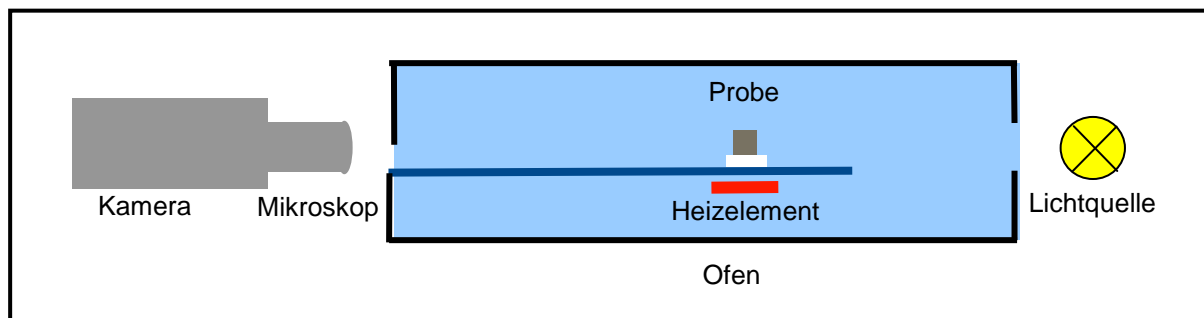


Bild 3-3: Versuchsaufbau

Zur Auswertung eines Graustufenbildes wurde dieses zunächst in ein echtes Schwarzweißbild (Binärbild) mit schwarzer Probe vor weißem Hintergrund umgerechnet, in dem nun die Kontur der Probe und des Objektträgers (Grundlinie) bestimmt wurden. Aus den so gewonnenen Konturdaten wurden die Messgrößen Eckwinkel, Benetzungswinkel, Querschnittsflächen, Formfaktor und Höhe sowie Breite ermittelt und gespeichert. Dieses Verfahren lieferte für die gesamte Messung kontinuierlich Messwerte. Änderungen der Probe wurden vom Programm während des Messungsablaufes erkannt und durch ein gespeichertes Bild dokumentiert.

Bereits während der Messung wurden die Ergebnisse „Erweichungstemperatur“, „Sphärischtemperatur“, „Halbkugeltemperatur“ und „Fließtemperatur“ (bzw. Erweichungstemperatur und Fließbereich) bestimmt und durch je eine gespeicherte Aufnahme dokumentiert. Die

Auflösung der bestimmten Temperaturwerte hängt ab von der Heizrate und der Zykluszeit, mit der die Messwerte erfasst wurden.

Temperaturprogramm für die Versuche

Endtemperatur (theoretisch): 1560°C

Anfangstemperatur: 700°C

Aufheizrate: 5 °C/min

Lichtmikroskopie

Mit einem kombinierten Auf- und Durchlichtmikroskop von Zeiss Axioplan mit digitaler Bildverarbeitung wurden Aufnahmen von den Schmelzprodukten nach dem Aufschmelzen im Hochtemperaturofen gemacht (s. o.).

Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)

In einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird die Oberfläche von Proben mit einem Elektronenstrahl abgerastert, wobei die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Objekt zur Erzeugung eines Bildes genutzt wird. Die Untersuchungen wurden mit einem XL 30 ESEM-FEG der Firma Philips durchgeführt, wobei ESEM für Environmental Scanning Electron Microscope steht. Das ESEM hat den Vorteil, dass die Proben in ihrem „natürlichen“ Zustand untersucht werden können und nicht unbedingt trocken und leitfähig sein müssen. Ein weiteres Ausstattungsmerkmal ist die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX), die zur halbquantitativen chemischen Analyse eingesetzt werden kann.

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden fast ausschließlich im Hochvakuum durchgeführt, wozu die Proben trocken und leitfähig sein müssen. Von den pulverförmigen Hüttensanden und Filterkuchen wurden sogenannte Streupräparate angefertigt. Dazu wurden die Proben auf einen Al-Stiftprobenträger aufgebracht, der mit einem Leit-C-Tab versehen war. Anschließend wurde das überschüssige Material mit Druckluft weggeblasen. Um die Proben leitfähig zu machen, wurden diese in der Sputteranlage K 550 der Firma Emitech bedampft. Bei den Streupräparaten war das kathodisch geschaltete Target aus Gold. Die Zementsteinproben wurden wegen ihrer unterschiedlichen Formen überwiegend mit dem Flüssigkleber Leit-C nach Göcke aufgeklebt und ebenfalls mit Gold besputtert. Die Anschliffproben wurden zur Verbesserung der Leitfähigkeit mit Kohlenstoff aus Kohlegarn bedampft.

Die Untersuchungen wurden durch Aufnahmen von digitalen Bildern und EDX-Spektren dokumentiert, wobei durch diese Kombination Rückschlüsse auf vorliegende Phasen und Strukturen gezogen werden können.

4 Ergebnisse

Die in dieser Arbeit beschriebenen 15 Hüttensande wurden sowohl in reiner Form als auch in Form daraus hergestellter Hochofenzemente untersucht. Teilweise wurden sie dafür zuvor verschiedenen chemischen Umsetzungen in Wasser und wässrigen Suspensionen unterzogen, um sie anhand ihrer so provozierten chemischen Reaktionen zu charakterisieren. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in diesem Abschnitt 4 zunächst weitgehend unkommentiert vorgestellt und erst in Abschnitt 5 zusammenfassend diskutiert.

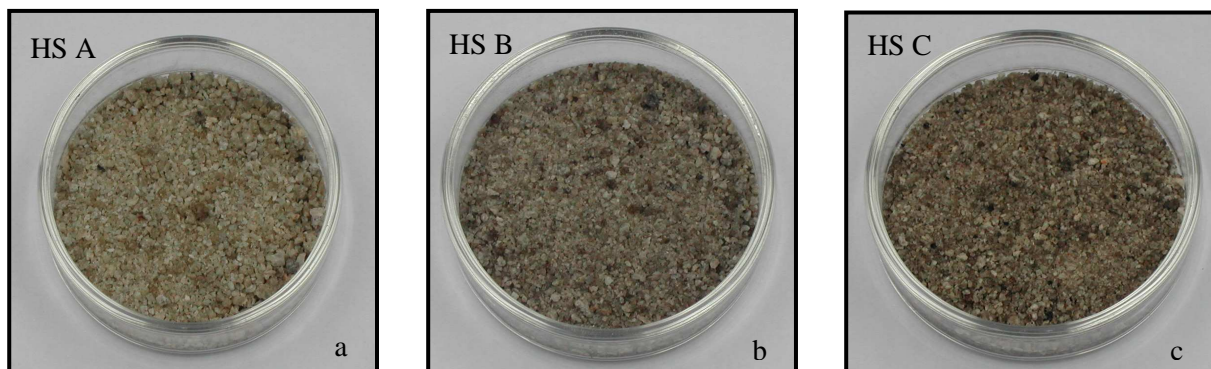
4.1 Eigenschaften ungemahlener und gemahlener unhydratisierter Hüttensande

Die Granulationsbedingungen bei der Erzeugung von Hüttensanden können deren Eigenschaften entscheidend prägen. Dies betrifft nicht nur das Erscheinungsbild der Hüttensande, sondern auch ihren Einfluss auf das Hydratationsverhalten der daraus hergestellten Hochofenzemente (vgl. Abschnitt 2.4). Wie sich die Granulationsbedingungen bei den einzelnen Hüttensanden ausprägen, hängt aber auch von ihrer chemischen Zusammensetzung ab. Nachfolgend wird das optische und rasterelektronenmikroskopische Erscheinungsbild der Hüttensande, sowie ihr anhand der Lösungswärme qualitativ bestimmter Energieinhalt beschrieben. Diese Eigenschaften der Hüttensande werden mit ihrer chemischen Zusammensetzung in Beziehung gesetzt.

4.1.1 Optisches Erscheinungsbild der ungemahlenden Hüttensande

Die Hüttensande unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Farbe (Bild 4-1 a - o). Manche Hüttensande erscheinen gleichmäßig hell gefärbt (HS A, HS E und HS O). Viele Hüttensande enthalten jedoch sehr unterschiedlich hell bzw. dunkel gefärbte Partikel. Bei den Titandioxidreichen Hüttensanden (HS C, HS F, HS G, HS K, HS L und HS Q) ist im Allgemeinen die Zahl der dunklen Partikel erhöht (vgl. Tabelle 3-1).

Obwohl HS Q von allen untersuchten Hüttensanden mit 1,91 M.-% den höchsten TiO_2 -Gehalt aufweist, ist er lediglich in der Gruppe HS O, HS P und HS Q der optisch dunkelste Hüttensand. Der Titandioxidgehalt ist offensichtlich nicht die einzige farbprägende Einflussgröße (vgl. Abschnitt 4.2.4).



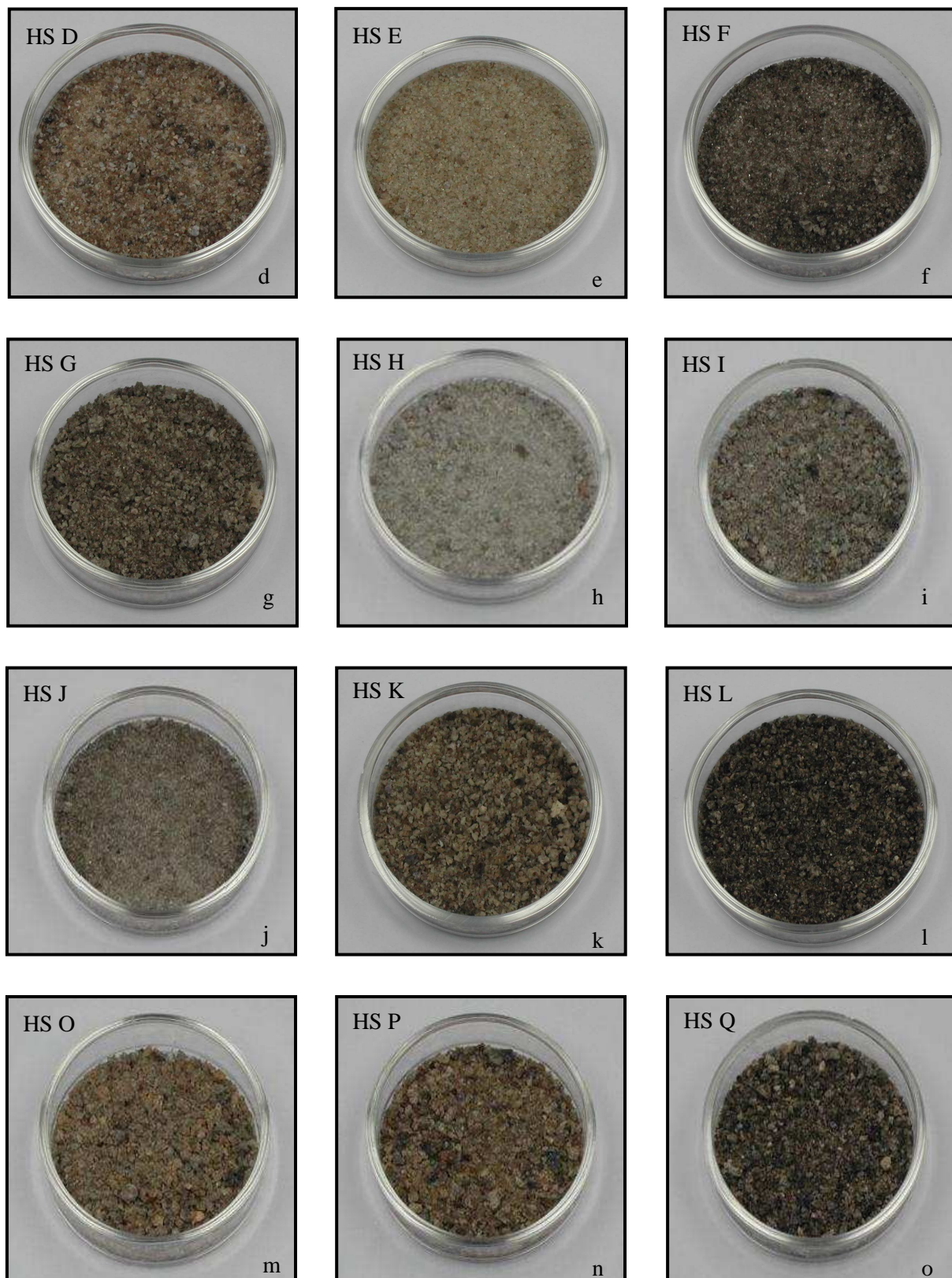


Bild 4-1 a - o: Optisches Erscheinungsbild der ungemahlene Hüttensande

Am Beispiel von Hüttensand HS Q wurden helle und dunkle, sowie mittelstark gefärbte Partikel manuell ausgelesen (s. Bild 4-2). Diese farblich unterschiedlichen Fraktionen wurden

gemahlen und sowohl auf ihre Reindichte als auch röntgenfluoreszenzanalytisch auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht.



Bild 4-2: Helle und dunkle Fraktion von Hüttensand HS Q (gemahlen: Bildvordergrund, ungemahlen: Bildhintergrund) (Maßstab = 4 mm)

Die Reindichte der unterschiedlich stark gefärbten Fraktionen von Hüttensand HS Q nimmt mit der Färbung zu (Tabelle 4-1). Dies geht einher mit einem systematischen Anstieg bzw. Abfall der Masseanteile der chemischen Hüttensandbestandteile (s. Tabelle 4-2). Einzige Ausnahme ist Eisen („Nugget“-Effekt durch Einschlüsse elementaren Eisens). Interessant sind dabei die großen relativen Unterschiede im TiO_2 - und auch Mn_2O_3 -Gehalt. Bei den farblich unterschiedlichen Fraktionen von Hüttensand HS Q geht die zunehmend dunkle Farbe also ebenfalls mit einem steigenden TiO_2 -Gehalt einher.

Tabelle 4-1: Reindichte der unterschiedlich stark gefärbten Fraktionen von Hüttensand HS Q

	Reindichte
HS Q, hell	2,886
HS Q, mittel	2,895
HS Q, dunkel	2,904

Tabelle 4-2: Chemische Zusammensetzung der unterschiedlich stark gefärbten Fraktionen von Hüttensand HS Q

	HS Q, hell	HS Q, mittel	HS Q, dunkel
SiO_2	34,98	35,74	36,74
Al_2O_3	14,48	13,89	13,74
CaO	34,98	34,29	33,76
MgO	9,72	9,44	9,33
K_2O	0,89	1,07	1,30
Na_2O	0,41	0,41	0,47
TiO_2	1,65	1,92	2,14
P_2O_5	0,01	0,01	0,02
Fe_2O_3	0,25	1,02	0,50
Mn_2O_3	0,60	0,86	1,14
H_2O	0,72	0,35	0,24
CO_2	0,27	0,17	0,16
S^{2-}	1,12	0,98	0,84

4.1.2 Rasterelektronenmikroskopisches Erscheinungsbild der ungemahlenden Hüttensande

Die Hüttensande wurden im ungemahlenden Zustand rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Wie bereits in [Was 03-1] beschrieben, erscheint bei manchen Hüttensanden die Partikeloberfläche glatt und unreaktiert. Bei anderen Hüttensanden sind die Oberflächen mit Krusten überzogen, die Reaktionsprodukte der Hüttensande darstellen. In den Krusten aluminiumreicher Hüttensande finden sich häufig Ettringitnadeln neben Calciumsilikat-Hydraten (s. Bild 4-3). Das dafür benötigte Sulfat wird durch Oxidation von Sulfidschwefel durch Luftsauerstoff erzeugt. Triebkraft für diese Oxidation ist die Stabilität des Ettringit, in den das Sulfat eingebaut wird.

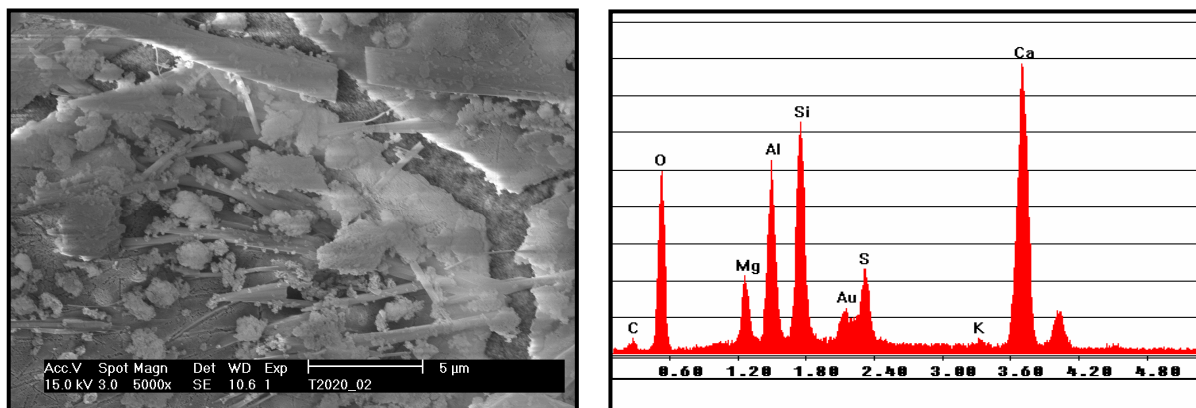


Bild 4-3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines Partikels des Hüttensands HS A im Originalzustand mit nadelförmigen Kristallen und EDX-Punktanalyse einer Nadel.

Einige Hüttensande besitzen eine sehr poröse Matrix (s. Bild 4-4). Die Porosität entsteht durch Gasblasen, die sich zum Zeitpunkt der Granulation in der flüssigen Schlacke befanden. Wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben, sind vor allem viskose Schlacken in der Lage, Gasblasen ausreichend lang zu halten, um poröse Hüttensande zu erzeugen. Dünnflüssige Schlacken neigen hingegen stärker zur Entgasung. Im Falle des in Bild 4-4 gezeigten Hüttensandes HS C ist wahrscheinlich sein erhöhter TiO_2 -Gehalt (1,39 M.-%) die Ursache für die hohe Porosität. Ein erhöhter TiO_2 -Gehalt erhöht die Viskosität der flüssigen Hochofenschlacke vor der Granulation (vgl. Abschnitte 2.2 und 2.4).

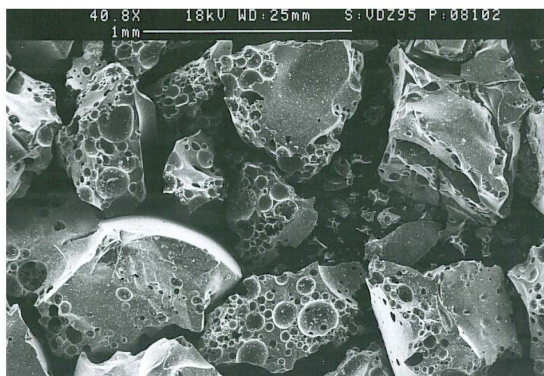


Bild 4-4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hüttensand HS C (Kornfraktion 0,4 – 0,8 mm)

Am Beispiel von Hüttensand HS Q wurden die bereits oben diskutierten für TiO_2 -reiche Hüttensande typischen dunklen und hellen Hüttensandkörner manuell ausgelesen und separat mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht (s. Bilder 4-5 a - d). Während die dunklen Hüttensandkörner kompakt erscheinen, sind die hellen Hüttensandkörner sehr porös. Dies mag auch der Grund für die im Mittel relativ geringe Differenz zwischen Roh- und Reindichte bei diesem Hüttensand sein (s. u.). Die Oberfläche der hellen Hüttensandkörner ist mit einer dünnen, gleichmäßigen Schicht aus Reaktionsprodukten überzogen (s. Bild 4-5 b).

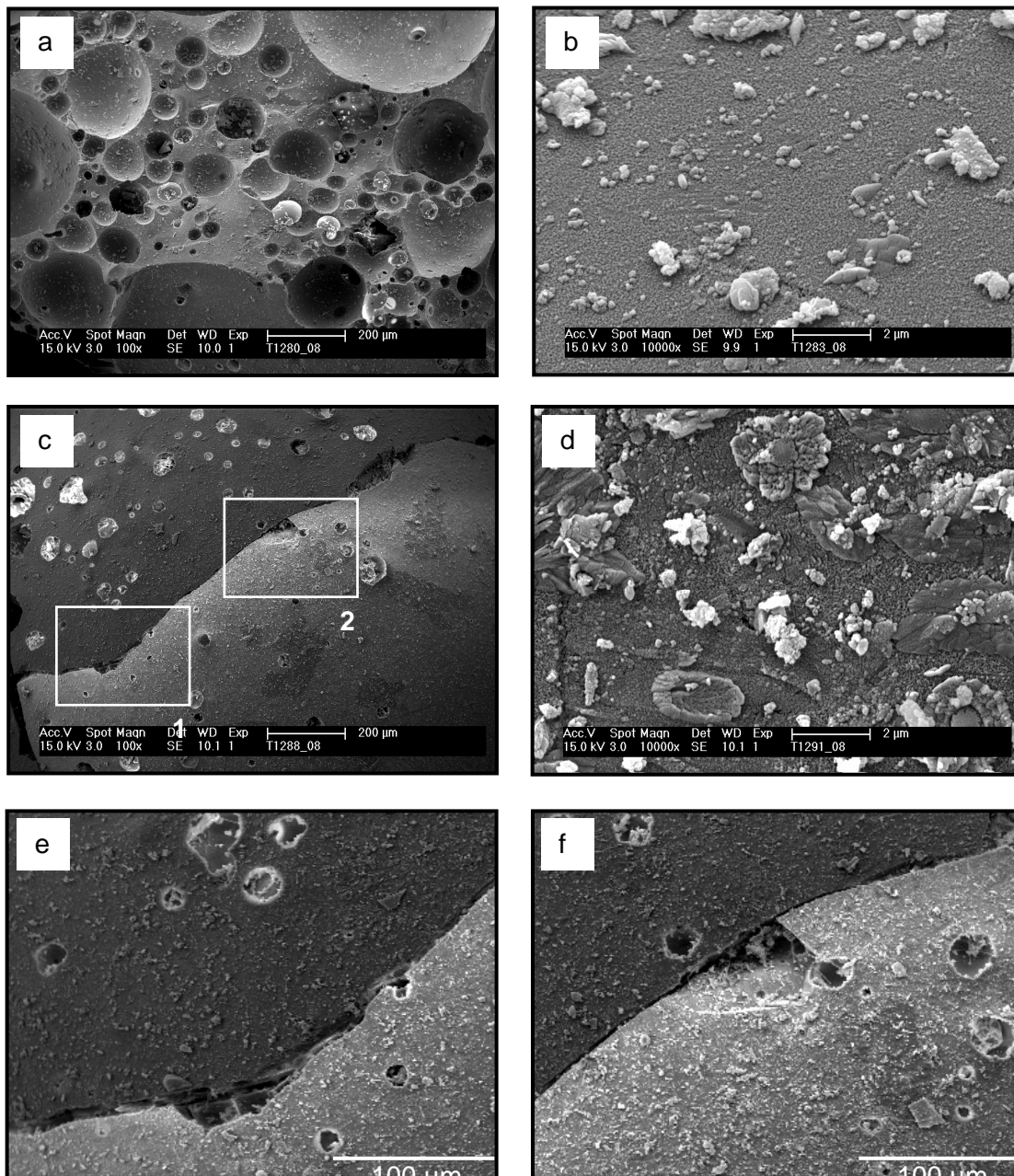


Bild 4-5 a - f: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von hellen (a, b) und dunklen (c - d) Körnern des Hüttensands HS Q (Bilder e und f: Detailausschnitte 1 bzw. 2 aus Teilbild c)

Diese Schicht scheint aus kleinen amorph wirkenden kugeligen bis ovalen Partikeln aufgebaut zu sein. Die Oberfläche der dunklen, wie oben festgestellt TiO_2 -reicheren Hüttensandkörner weist zum Teil scharfkantige, oft gefüllte Vertiefungen auf (s. Bild 4-5 c). Die Oberfläche

scheint die Hüttensandkörner wie eine Kruste zu umhüllen und weist an manchen Stellen Risse auf (s. diagonale Trennlinie in zwischen dunkel und hell erscheinender Fläche in Bild 4-5 c, e und f). Bei 10000-facher Vergrößerung (s. Bild 4-5 d) werden zudem verschiedenartige Aufwüchse mit teilweise kristallinem Aussehen sichtbar. Ähnliche Aufwüchse wie auf der Oberfläche von Partikeln des TiO_2 -reichen Hüttensands HS Q (s. Bild 4-5 d) finden sich auf den Kornoberflächen der ebenfalls TiO_2 -reichen Hüttensande HS K und HS L (s. Bilder 4-6 c und d). Bei den TiO_2 -reichen Hüttensanden HS F und HS G (s. Bilder 4-6 a und b) sind solche Aufwüchse jedoch nur schwach ausgeprägt.

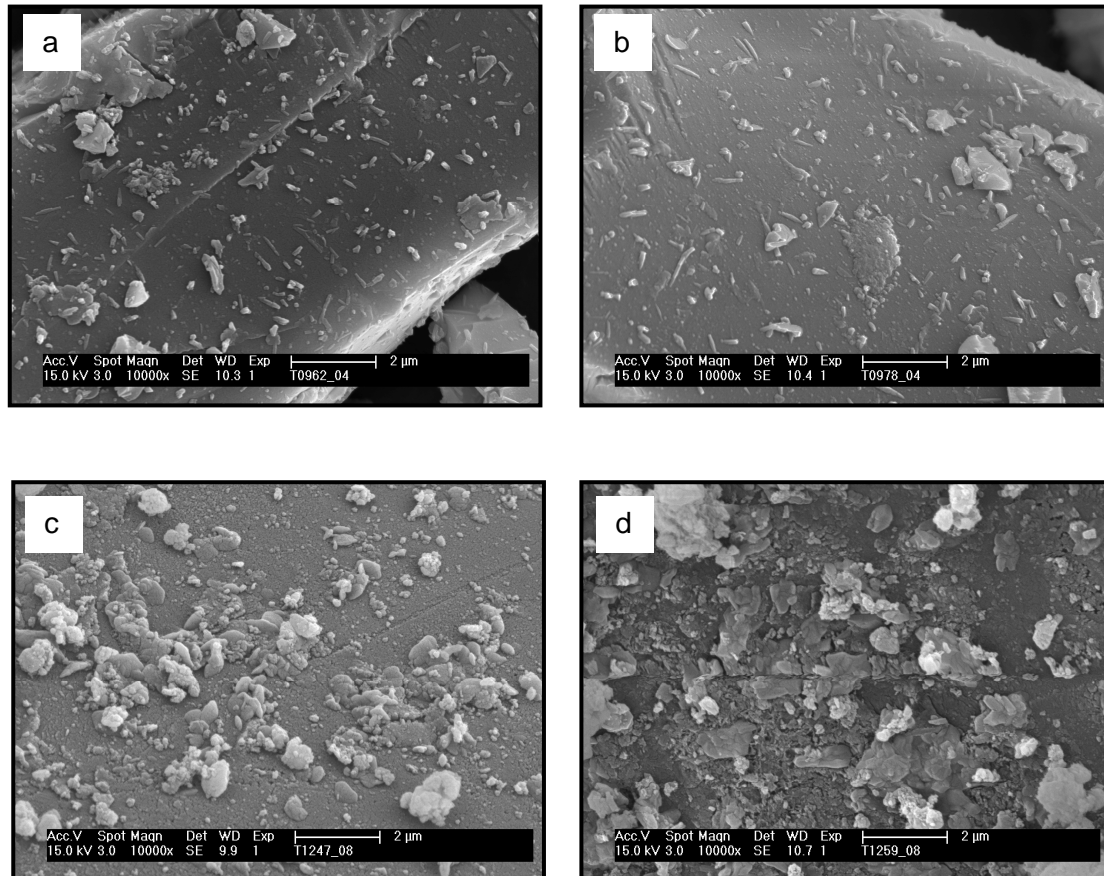


Bild 4-6 a - d: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kornoberflächen der TiO_2 -reichen Hüttensande HS F (a), HS G (b), HS K (c) und HS L (d)

4.1.3 Rein- und Rohdichte der Hüttensande

Die Porosität mancher Hüttensande (s. Abschnitt 4.1.2) sollte sich im Unterschied zwischen ihrer Roh- und Reindichte bemerkbar machen. Deshalb wurden sowohl die Rein- als auch die Rohdichte der Hüttensande bestimmt. Die Rohdichte der Hüttensande wurde an der abgesiebten Kornfraktion 200 – 400 µm bestimmt. Die Bestimmung der Reindichte erfolgte an den gemahlene Hüttensanden. Die Ergebnisse der Dichtebestimmungen sind in Tabelle 4-3 zusammengestellt.

Tabelle 4-3: Roh- und Reindichte der Hüttensande (Angaben in g/cm³)

Hüttensand	Reindichte [g/cm ³]	Rohdichte [g/cm ³]	Differenz [g/cm ³]
A	2,91	2,76	0,15
B	2,93	2,76	0,17
C	2,89	2,72	0,17
D	2,87	2,76	0,11
E	2,87	2,82	0,05
F	2,86	2,78	0,08
G	2,86	2,74	0,12
H	2,89	2,82	0,07
I	2,91	2,81	0,10
J	2,92	2,84	0,08
K	2,90	2,72	0,18
L	2,89	2,75	0,14
O	2,90	2,75	0,15
P	2,90	2,75	0,15
Q	2,89	2,74	0,15

Nach [Ehr 06-2] liegt die Reindichte von Hüttensanden im Mittel bei 2,92 g/cm³. Abweichungen von diesen Werten können u.a. durch unterschiedliche Glas- bzw. Kristallgehalte bedingt sein. Die Reindichte von Merwinit beträgt z. B. 3,15 g/cm³.

Die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung der Hüttensande spiegeln sich nicht in allen Fällen in dem Unterschied zwischen Roh- und Reindichte wider. Die pyknometrische Bestimmung der Rohdichte ist aufgrund möglicher Einschlüsse von Luft in rauen Oberflächenstrukturen oder Klüften der Partikel mit Fehlern behaftet. Außerdem sind die Partikel eines Hüttensandes nicht einheitlich porös, wie am Beispiel des Hüttensandes HS Q gezeigt wurde. Deshalb enthält diese Art der Porositätsbestimmung eine gewisse Unschärfe. Allerdings zeigen tendenziell die Hüttensande mit erhöhten TiO₂-Gehalten auch eine erhöhte Porosität. Wie bereits zuvor erwähnt hängt die Viskosität der flüssigen Hochofenschlacken und damit ihre Fähigkeit, Gasblasen zu halten, nicht allein von ihrer chemischen Zusammensetzung, sondern auch von den jeweiligen Granulationsbedingungen ab. Sehr heiße Schlacken können aufgrund ihrer geringen Viskosität leichter entgasen. Wenn die flüssige Schlacke also aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung (z. B. hoher TiO₂-Gehalt) bereits bei relativ hohen Temperaturen eine hohe Viskosität ausprägt, dann muss sie mit relativ hoher Temperatur der Granulationsanlage zugeführt werden. Denn für die Granulation muss eine ausreichende Fließfähigkeit der Schlacke gegeben sein. Die für die Erzeugung einer sehr heißen Schlacke erforderliche zusätzliche Energiezufuhr erhöht auch den Energieinhalt des daraus hergestellten Hüttensandes. Wie bereits in Abschnitt 2.5 diskutiert, wird die chemische Reaktivität eines Hüttensandes auch durch seinen Energieinhalt bestimmt. Deshalb wurde versucht, den Energieinhalt der einzelnen Hüttensande anhand ihrer Lösungswärme zu unterscheiden (vgl. Abschnitt 4.1.4).

4.1.4 Lösungswärme der Hüttensande

Die Viskosität einer flüssigen Hochofenschlacke wird zum einen von ihrer jeweiligen chemischen Zusammensetzung, wie etwa ihrem SiO₂- aber auch ihrem TiO₂-Gehalt (vgl.

Abschnitt 2.2) geprägt. Wird jedoch eine Schlacke deutlich über die Solidustemperatur hinaus erhitzt, so verringert sich ihre Viskosität. Eine Schlacke also, die aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung zur Ausbildung poröser Hüttensande neigt, kann auf diese Weise vollständig entgasen und der daraus erzeugte Hüttensand ist nicht porös. Die Diskrepanz zwischen der Solidustemperatur und der Temperatur der flüssigen Schlacke unmittelbar vor der Granulation sollte sich im Energieinhalt der Hüttensande widerspiegeln. Deshalb wurde die Lösungswärme der Hüttensande bestimmt. Das Ergebnis der Lösungswärmebestimmung stellt den Energieunterschied zwischen energiereichem Glaszustand der Hüttensande und den vollständig gelösten Hüttensanden dar. Der Zustand „vollständig gelöst“ der Hüttensande ist nicht absolut vergleichbar, da die Hüttensande unterschiedlich zusammengesetzt sind. Allerdings lassen die Lösungswärmen zumindest einen qualitativen Vergleich der Energieinhalte der Hüttensande zu (s. Tabelle 4-4).

Tabelle 4-4: Lösungswärme der reinen Hüttensande sowie der Filterkuchen aus den Suspensionen der Hüttensande in reinem Wasser (H₂O) und kaltgesättigter CaSO₄-Lösung (Angaben in J/g)

Hüttensand	Hüttensand	Filterkuchen (H ₂ O)	Filterkuchen (CaSO ₄)
HS B	2754	2790	2510
HS C	2096	2527	2268
HS D	2068	2567	2198
HS E	2071	2501	2101
HS F	2160	2685	2489
HS G	2164	2662	2564
HS H	2117	2130	2089
HS I	2147	2314	2097
HS J	2097	2255	2173
HS K	2182	2764	2506
HS L	2189	2726	2550
HS O	2743	2469	2275
HS P	2682	2519	2394
HS Q	2666	2596	2542

Neben den Hüttensanden wurden auch die Filterkuchen aus den in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Suspendierversuchen in Wasser und kaltgesättigter CaSO₄-Lösung einer Lösungswärmebestimmung unterzogen (Tabelle 4-4). Die Ergebnisse aller Lösungswärmebestimmungen sind in Bild 4-7 geordnet nach steigender Lösungswärme des reinen Hüttensandes graphisch dargestellt.

Die Hüttensande HS B sowie die Hüttensande HS O, HS P und HS Q setzten eine besonders hohe Lösungswärme frei. In Abschnitt 4.1.1 wurde festgestellt, dass HS Q trotz seines sehr hohen TiO₂-Gehaltes nicht die dunkelste Farbe aller Hüttensande aufweist. Wenn der erhöhte Energieinhalt des Hüttensandes HS Q auf eine erhöhte Temperatur der flüssigen Schlacke unmittelbar vor der Granulation zurückzuführen ist, dann müsste auch seine Viskosität zu diesem Zeitpunkt noch gering gewesen sein. Dies könnte sich in einer stärkeren Entgasung sowie in einer trotz seines hohen TiO₂-Gehaltes normalen Reindichte und Porosität äußern. All dies trifft auf Hüttensand HS Q tatsächlich zu. Wenn zudem die dunkle Farbe von TiO₂-reichen Hüttensanden auf die Keimbildungsneigung des Titans zurückzuführen ist, dann ist

die Farbe von HS Q deshalb relativ hell, weil eine erhöhte Temperatur der Schlacke unmittelbar vor der Granulation einer Kristallkeimbildung entgegenwirkt.

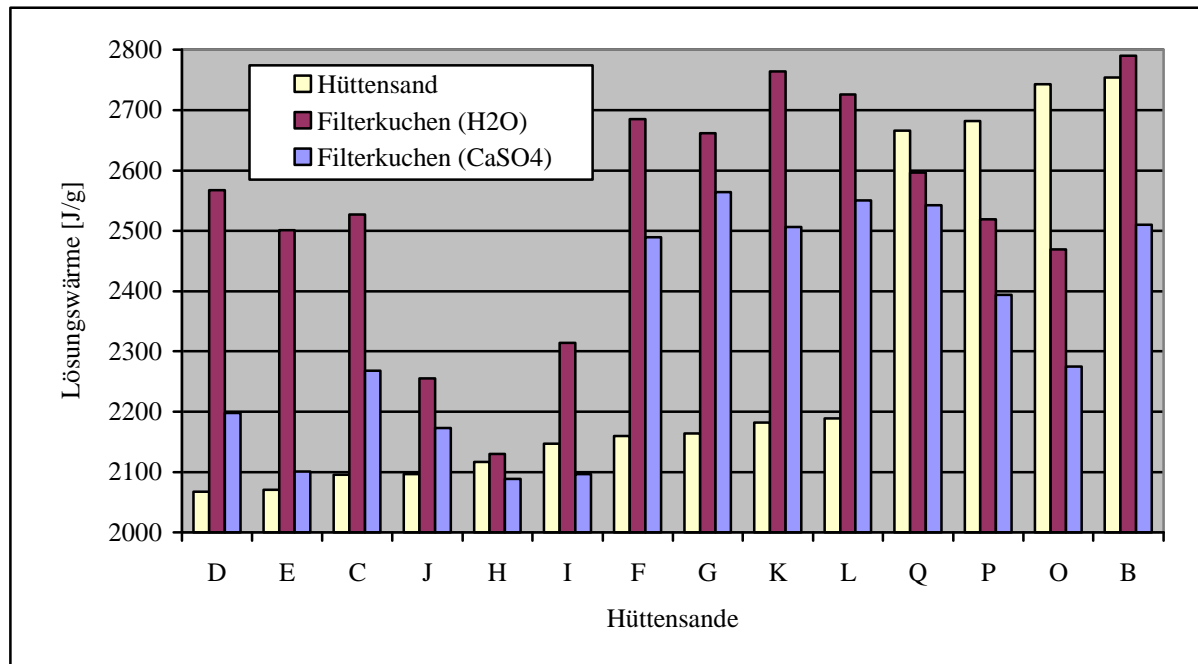


Bild 4-7: Lösungswärme der reinen Hüttensande sowie der Filterkuchen aus den Suspensionen der Hüttensande in reinem Wasser (H₂O) und kalt gesättigter CaSO₄-Lösung (Ordinate verkürzt)

Hüttensand HS I ist mit einem TiO₂-Gehalt von 0,75 M.-% in der Gruppe der aus einem Hochofen stammenden Hüttensande HS H, HS I und HS J nicht der TiO₂-reichste Hüttensand (vgl. Tabelle 3-1 in Abschnitt 3.1.1), verhält sich jedoch eher wie ein TiO₂-reicher Hüttensand als Hüttensand HS J (TiO₂-Gehalt = 1,15 M.-%). So erzeugt er mehr Lösungswärme als HS H und HS J und auch sein Filterkuchen aus wässriger Suspension erzeugt mehr Lösungswärme als die beiden anderen Hüttensande. Seine Korrosionsneigung und sein Hydratationsverhalten entspricht ebenfalls eher dem von TiO₂-reichen Hüttensanden (s. Abschnitte 4.3 und 5.1).

Bei einer exothermen Reaktion der Hüttensande in Wasser sollte sich ihr Energieinhalt verringern. Die Lösungswärme der Filterkuchen aus den wässrigen Suspensionen der Hüttensande ist jedoch in den meisten Fällen höher als bei den nicht suspendierten Hüttensanden. Lediglich bei den Hüttensanden HS O, HS P und HS Q sind die Lösungswärmen der Filterkuchen geringer als die der Hüttensande. Die Hüttensande HS H, HS I und HS J weisen insgesamt eher geringe Lösungswärmen auf. Die Filterkuchen aus den CaSO₄-haltigen Suspensionen erzeugen durchweg eine geringere Lösungswärme als die Filterkuchen aus den rein wässrigen Suspensionen. Da sich aber die Lösungswärme des Filterkuchens aus der kalt gesättigten CaSO₄-Lösung gegenüber der des Filterkuchens der aus der rein wässrigen Suspension verringert, muss eine Reaktion der korrodierenden Hüttensande mit dem gelösten Calcium und Sulfat in der Suspension erfolgen, die der Energieinhalt-erhöhenden Reaktion während der Suspensierung des Hüttensandes in reinem Wasser entgegenwirkt oder aber diese teilweise unterbindet.

Unterstützt wird die Annahme der prinzipiellen Richtigkeit dieser ungewöhnlichen Messergebnisse durch die diesbezüglich gute Vergleichbarkeit der Titandioxid-reichen Hüttensande HS F, HS G, HS K und HS L, die sich auch hinsichtlich vieler weiterer Eigenschaften entsprechen. Diese Hüttensande korrodieren beim Suspendieren in Wasser deutlich schwächer als etwa die Hüttensande HS C, HS D und HS E. Wäre der Korrosionsgrad der Hüttensande HS F, HS G, HS K und HS L dem der Hüttensande HS C, HS D und HS E vergleichbar, so wäre die Erhöhung ihrer Lösungswärme infolge Suspendierung wahrscheinlich noch deutlicher ausgeprägt.

Konsequent interpretiert bedeuten die Ergebnisse, dass die Korrosion der Hüttensande in den wässrigen Suspensionen ein in Summe endorgonischer Vorgang ist. Konkrete Ursache für die beobachtete Erhöhung des Energieinhaltes der Hüttensande bei ihrer Suspendierung in Wasser könnte die zunächst zu leistende Keimbildungsarbeit sein (vgl. auch Abschnitt 2.4). Dieser erste Schritt auf dem Weg zu einer Entmischung des Hüttensandglases durch (Teil-)Kristallisation wird durch TiO_2 , dem bestbekannten Beispiel für einen „Oxide nucleation catalyst“ gefördert. Damit lässt sich die deutliche Erhöhung des Energieinhaltes der TiO_2 -reichen Hüttensande HS F, HS G, HS K und HS L erklären. Das aufgrund der schnellen Abkühlung während der Granulation erstarrte Hüttensandglas kann dann die unter quasi Gleichgewichtsbedingungen während der Abkühlung der Schlacke wahrscheinlich erfolgende Ausprägung einer Glasmischungslücke, d. h. eine Entmischung in verschiedene Phasen beginnen. Dieser Vorgang steht bei der Hydratation der Hüttensande in hochofenzementgebundenen Baustoffen im chemischen Gleichgewicht mit weiteren Ab- und Umbaureaktionen.

Die Lösungswärmen der als Hochofenzementbestandteil leistungsschwachen aber chemisch sehr reaktiven Hüttensande HS C, HS D und HS E erhöhen sich im Verlaufe von mehreren Jahren langsam. Dies ist auf Alterungsprozesse möglicherweise in Verbindung mit Atmosphärrillen zurückzuführen, da diese Erhöhung der Lösungswärme besonders deutlich bei gemahlenen Hüttensanden zu beobachten ist. Wie schon bei Hüttensand HS B beobachtet, geht dies gleichzeitig mit einer geringeren Neigung einher, in wässrigen Suspensionen Wasser aufzunehmen. Offensichtlich entspannen sich Hüttensande nicht ausschließlich durch Hydratationsreaktionen, sondern auch unter normalen Lagerungsbedingungen durch eine Glas-in-Glas-Phasentrennung (vgl. Abschnitt 2.3.1).

4.1.5 Röntgendiffraktometrische Untersuchung der Hüttensande

Alle gemahlenen Hüttensande wurden röntgendiffraktometrisch auf Anteile kristalliner Bestandteile untersucht (s. Bilder 4-8 bis 4-10). Einige Hüttensande enthalten sehr geringe Mengen Calcit (HS A), Åkermanit (HS E), Merwinit (HS H, HS I) und Quarz (HS O). Bei der in den Hüttensanden HS H und vor allem HS I und HS J rasterelektronenmikroskopisch erkennbaren Differenzierung des Hüttensandglases in abgerundete Substrukturen (s. Bilder 5-24 a und b) handelt es sich also offensichtlich nicht um merwinitische Ausscheidungen. Denn beim Hüttensand HS J wurde kein Merwinit detektiert (s. Bild 4-9), obwohl er in stärkerem Ausmaß die erwähnten abgerundeten Substrukturen zeigt.

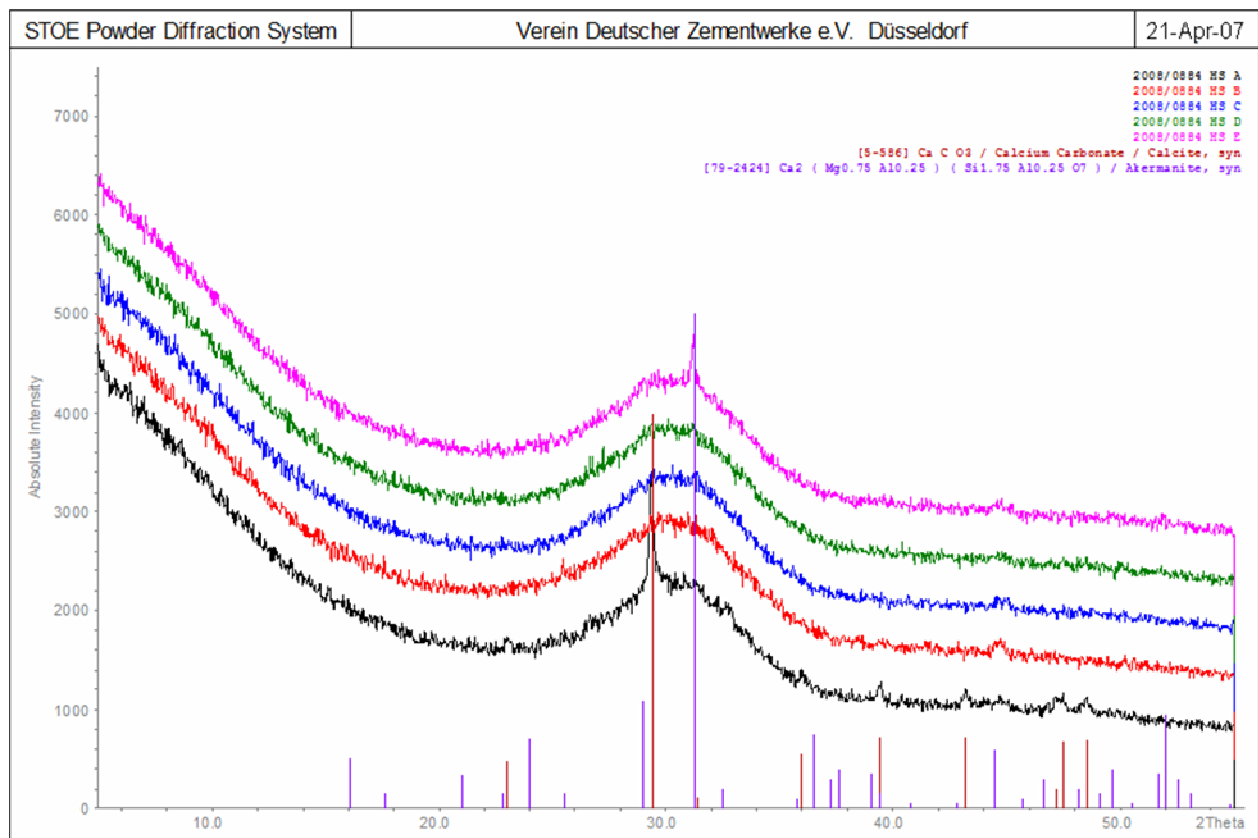


Bild 4-8: Pulverröntgendiffraktogramme der Hüttensande HS A, HS B, HS C, HS D und HS E

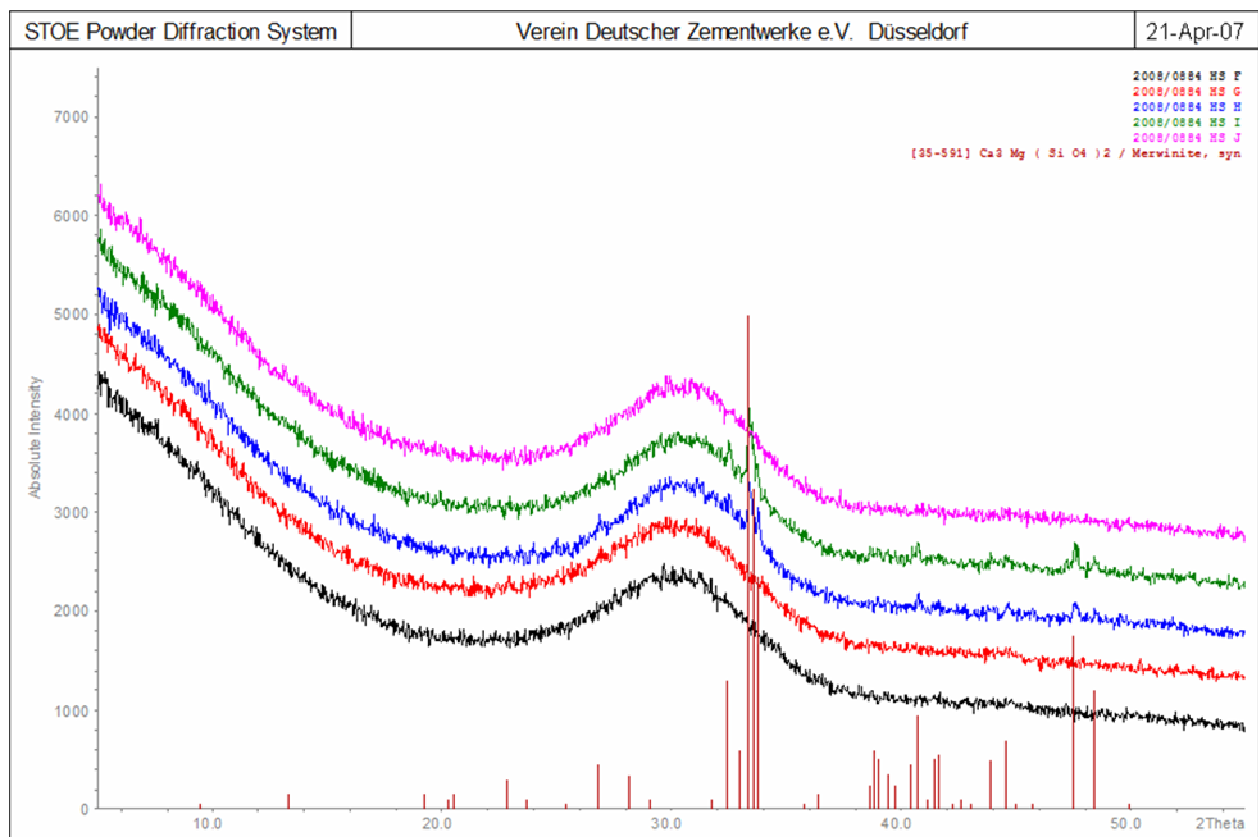


Bild 4-9: Pulverröntgendiffraktogramme der Hüttensande HS F, HS G, HS H, HS I und HS J

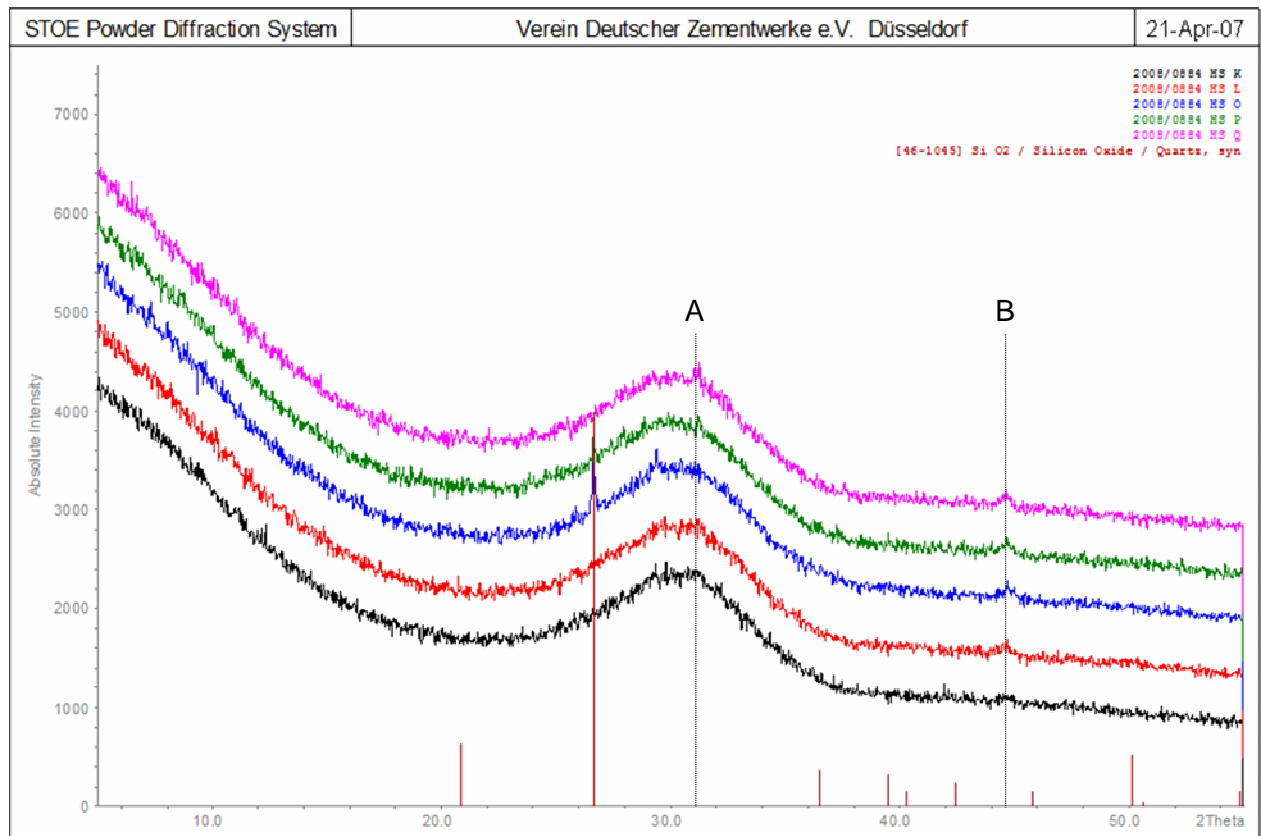


Bild 4-10: Pulverröntgendiffraktogramme der Hüttensande HS K, HS L, HS O, HS P und HS Q

Bei 10 Hüttensanden konnten keine kristallinen Phasen zugeordnet werden. In den Diffraktogrammen der Hüttensande HS P und HS Q deutet sich schwach der stärkste Beugungsreflex von Åkermanit an (s. Bild 4-10; mit "A" gekennzeichnete Linie). Insbesondere bei den Hüttensanden HS O, HS P, HS Q und HS B, die eine hohe Lösungswärme freisetzen (s. Abschnitt 4.1.4), erscheint ein Reflex (s. Bild 4-10; mit "B" gekennzeichnete Linie), der bislang keiner Phase zugeordnet werden konnte. Auch in den Diffraktogrammen einiger anderer Hüttensande deutet sich unter diesem Beugungswinkel ein Reflex an.

4.2 Untersuchungen zum Schmelzverhalten von Hüttensanden

Die Kristallithypothese zur Glasstruktur geht von der Bildung kleinster geordneter Bereiche im makroskopisch homogenen, amorphen Glaskörper aus. Die Neigung zur Ausbildung solcher quasi vorgeformten kristallinen Strukturen im Glas ist u. a. abhängig von der chemischen Glaszusammensetzung. So wird z. B. dem TiO_2 eine die Kristallkeim- und Kristallitbildung fördernde Rolle zugeschrieben (vgl. Abschnitt 2.4). Bei vorsichtigem Herantasten an die Temperaturen, bei denen die Glasbestandteile wieder ausreichend mobil sind, um aus den Kristalliten Kristalle zu formen, ist unter Umständen eine unterschiedliche Kristallisationsneigung bei den verschiedenen Hüttensanden zu erkennen. Diese Kristallisationsneigung könnte als Maß für die Neigung der Hüttensande dienen, auch vor bzw. während der Granulation bereits stabile geordnete Substrukturen (Kristallite) im Glas auszuprägen, die sich im Schmelzverhalten der Hüttensandgläser ausprägen sollte. Deshalb wurde das Schmelzverhalten der Hüttensande mit einem Erhitzungsmikroskop (vgl. Abschnitt

3.2) beobachtet. Diese Untersuchungen wurden am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart durchgeführt.

Für die Versuche wurden die sechs Hüttensande HS H, HS I, HS J, HS O, HS P und HS Q ausgewählt. HS H, HS I und HS J unterscheiden sich bei ansonsten sehr ähnlicher chemischer Zusammensetzung durch einen ansteigenden TiO_2 -Gehalt (s. Tabelle 3-1 in Abschnitt 3.1.1) und stammen aus demselben Hochofen. Die Hüttensande HS O, HS P und HS Q stammen aus demselben Hüttenwerk. HS Q besitzt von allen in dieser Arbeit beschriebenen Hüttensanden den höchsten TiO_2 -Gehalt.

Für die Schmelzversuche werden die Hüttensandmehle zunächst in eine zylindrische Form gepresst (Bild 4-11). Durchmesser und Höhe des Presslings betragen ca. 5 mm.



Bild 4-11: Pressling aus Hüttensandmehl

Der Schmelzvorgang wird auf drei charakteristische Temperaturen hin beobachtet: Erweichungspunkt, Halbkugelpunkt und Fließpunkt. Nach DIN 51730 ist der Erweichungspunkt die Temperatur, bei der das erste Anzeichen eines Erweichens beobachtet wird. Erkennbar wird dies an einer Veränderung der Oberfläche, an der beginnenden Abrundung der Presslingskanten oder am Beginn eines Dehnungsvorganges. Die Halbkugeltemperatur ist die Temperatur, bei der der Pressling zu einer halbkugelförmigen Masse zusammengeschmolzen ist. Der Fließpunkt liegt bei der Temperatur, bei der die Höhe des geschmolzenen Presslings einen festgelegten Wert unterschreitet [DIN 07].

Nicht alle charakteristischen Temperaturen konnten von der automatischen Auswertevorrichtung ermittelt werden. Einige Hüttensande bildeten keine Halbkugel. Bei den Hüttensanden HS P und HS Q konnte kein Fließpunkt ermittelt werden, da die festgelegte Schmelzkegelhöhe nicht unterschritten wurde.

In Tabelle 4-5 sind die charakteristischen Temperaturen des Schmelzvorganges für die sechs Hüttensande zusammengestellt.

Tabelle 4-5: Charakteristische Temperaturen (in °C) des Schmelzvorganges für die Hüttensande HS H, HS I, HS J, HS O, HS P und HS Q

Hüttensand	Erweichungspunkt	Halbkugelpunkt	Fließpunkt
HS H	1409		1412
HS I	1400		1407
HS J	1395		1399
HS O	1385		1422
HS P	1321	1362	
HS Q	1274	1338	

Die nachfolgenden Bilderreihen (Bilder 4-12 bis 4-17) zeigen das Schmelzverhalten der Hüttensande HS H, HS I, HS J, HS O, HS P und HS Q anhand ihrer Presslingssilhouetten.

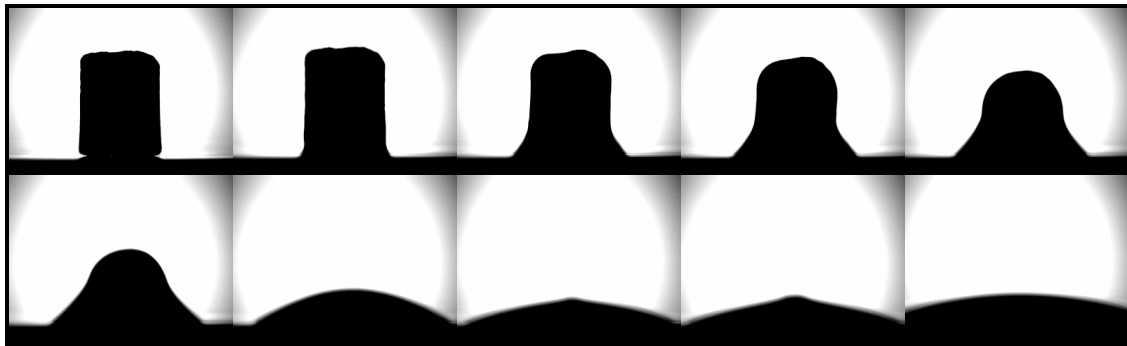


Bild 4-12: Presslingssilhouette von Hüttensand HS H während des Schmelzvorganges

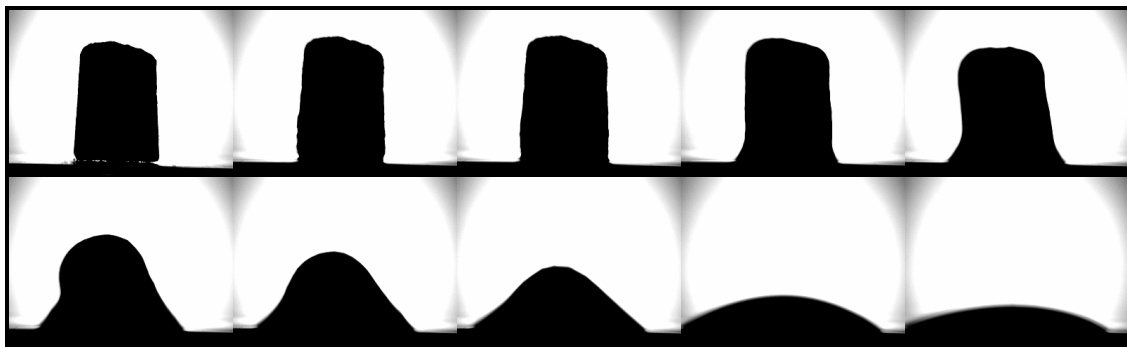


Bild 4-13: Presslingssilhouette von Hüttensand HS I während des Schmelzvorganges

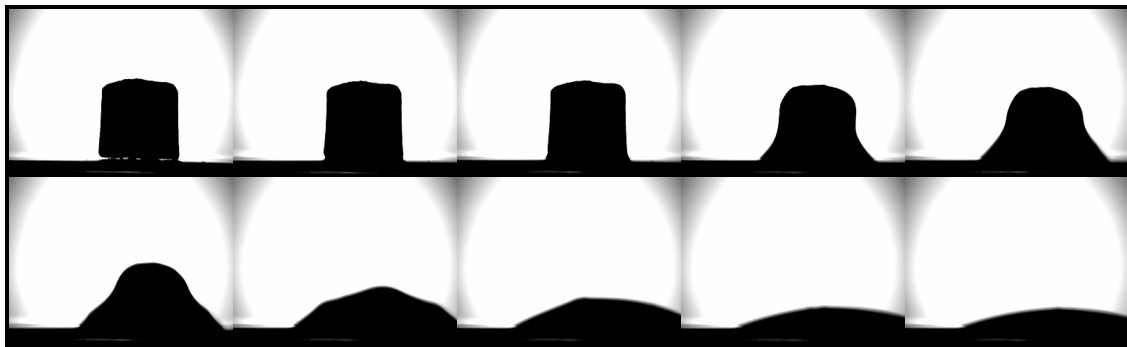


Bild 4-14: Presslingssilhouette von Hüttensand HS J während des Schmelzvorganges

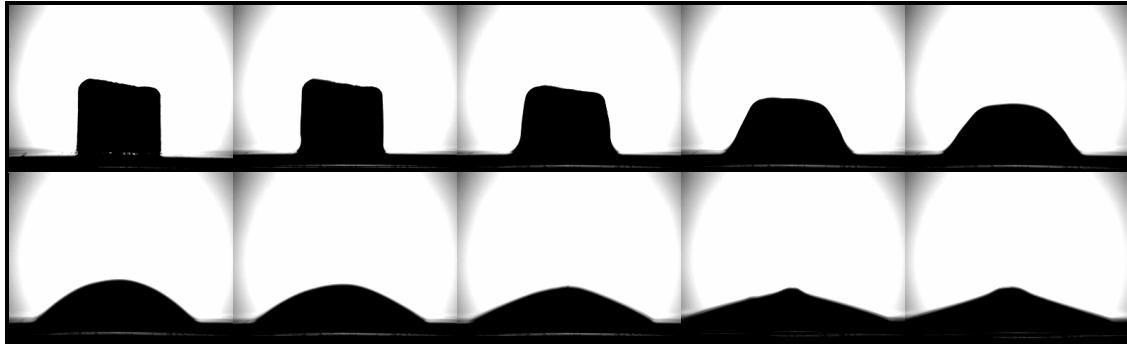


Bild 4-15: Presslingssilhouette von Hüttensand HS O während des Schmelzvorganges



Bild 4-16: Presslingssilhouette von Hüttensand HS P während des Schmelzvorganges



Bild 4-17: Presslingssilhouette von Hüttensand HS Q während des Schmelzvorganges

Von den teilgeschmolzenen Presslingen (s. Abschnitt 3.2.3) wurden mikroskopische Aufnahmen angefertigt (s. Bilder 4-19 bis 4-24). Neben Hüttensand HS O zeichnet sich vor allem der teilgeschmolzene Hüttensand HS Q durch die Ausbildung einer Schmelzmasse mit vulkanähnlichem Seitenprofil aus (Bild 4-20). Dies ist wahrscheinlich auf eine Ansammlung von Kristalliten im Zentrum des Schmelzkegels zurückzuführen wie in Bild 4-18 schematisch dargestellt. Ob die Kristallite bereits im kalten Hüttensandglas vorlagen oder erst bei der Temperaturerhöhung entstanden oder zumindest gewachsen sind lässt sich mit diesem einfachen Versuch nicht sicher entscheiden. Interessant ist jedoch, dass vor allem der TiO_2 -reichste Hüttensand HS Q dieses Verhalten zeigt. Wie bereits oben erwähnt, kann TiO_2 die Kristallitbildung in Gläsern fördern. Beim Hüttensand HS J, der ebenfalls einen erhöhten TiO_2 -Gehalt von 1,15 M.-% aufweist, ist kein vulkanähnlicher Schmelzkegel entstanden. Allerdings kommt es im Verlaufe des Schmelzvorganges ebenfalls zu einer deutlichen Phasentrennung. In Bild 4-21 ist am Rande des Schmelzkegels von Hüttensand HS J ein sehr heller, glasartiger Saum zu erkennen. Zum Schmelzkegelmittelpunkt hin finden sich zunehmend mehr eingesprengte dunkle und augenscheinlich kristalline Partikel.

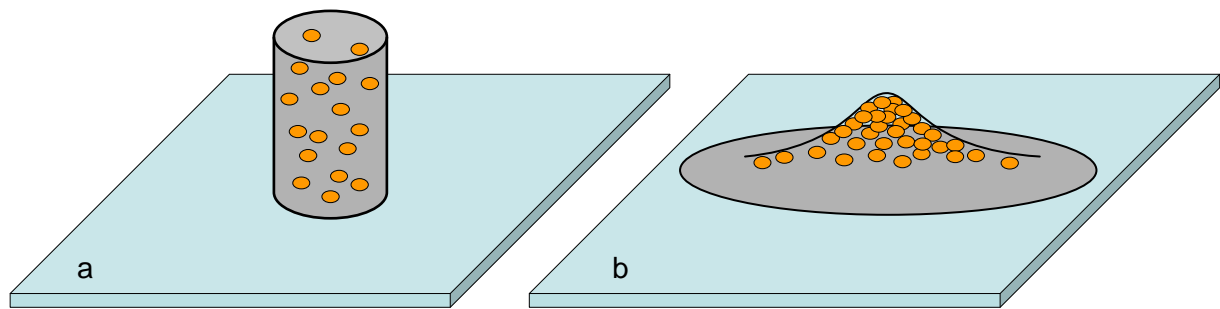


Bild 4-18: Schematische Darstellung eines Presslings vor (a) und nach (b) dem Schmelzvorgang

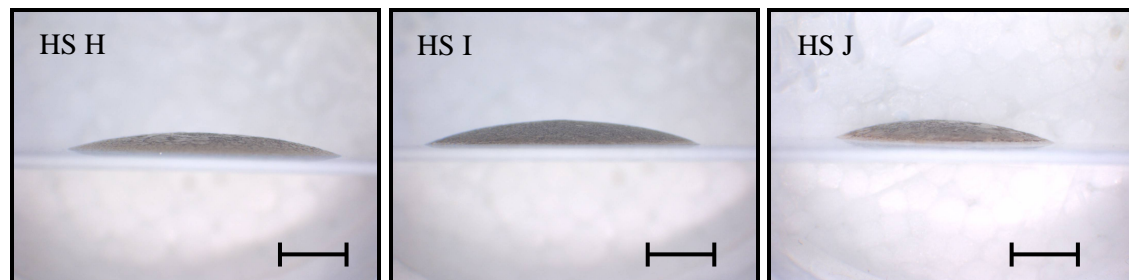


Bild 4-19: Seitenprofile der teilgeschmolzenen Hüttensande HS H, HS I und HS J (Maßstab = 4 mm)

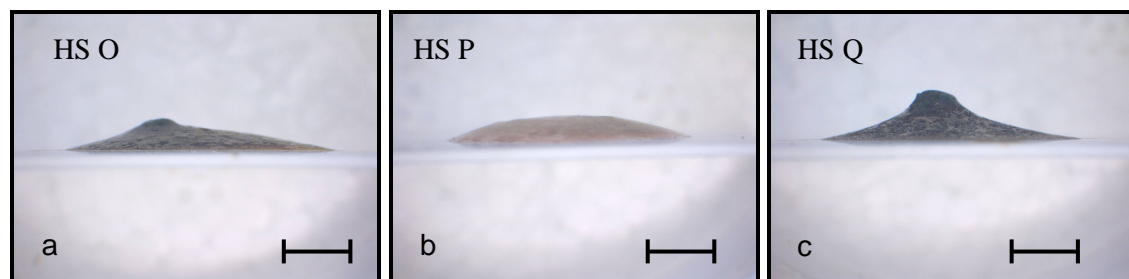


Bild 4-20: Seitenprofile der teilgeschmolzenen Hüttensande HS O, HS P und HS Q (Maßstab = 4 mm)



Bild 4-21: Die teilgeschmolzenen Hüttensande HS H, HS I und HS J (Aufsicht; Maßstab = 4 mm)

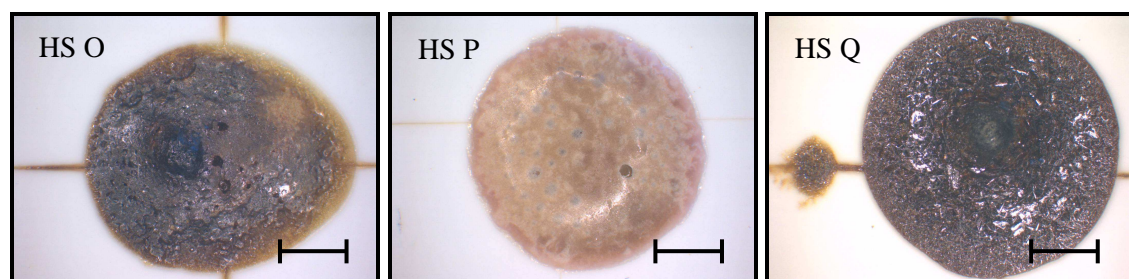


Bild 4-22: Die teilgeschmolzenen Hüttensande HS O, HS P und HS Q (Aufsicht; Maßstab = 4 mm)

In den vergrößerten lichtmikroskopischen Aufnahmen der Schmelzkegel (Bilder 4-23 und 4-24) sind vor allem bei den bereits zuvor ausführlicher diskutierten Hüttensande HS Q und HS J sehr stark ausgeprägte dunkle kristalline Ausscheidungen zu erkennen. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen der dunklen Einfärbung von Hüttensanden mit erhöhtem TiO_2 -Gehalt (vgl. Abschnitt 3.1) und der dunklen Farbe der hier in den Schmelzkegeln der TiO_2 -reichen beobachteten Kristallite.

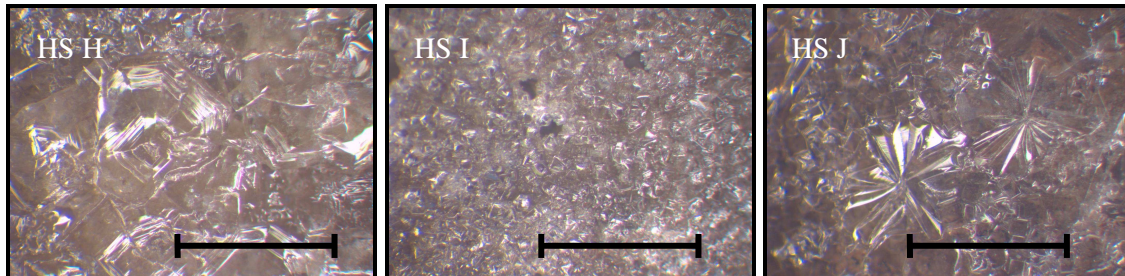


Bild 4-23: Lichtmikroskopische Aufnahmen der teilgeschmolzenen Hüttensande HS H, HS I und HS J (Maßstab = 2 mm)

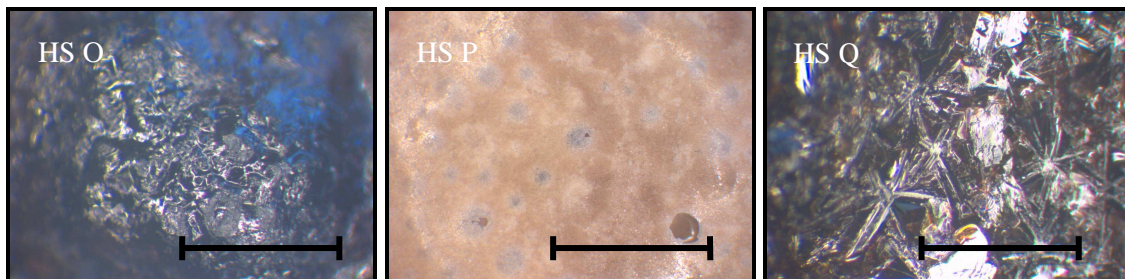


Bild 4-24: Lichtmikroskopische Aufnahmen der teilgeschmolzenen Hüttensande HS O, HS P und HS Q (Maßstab = 2 mm)

4.3 Korrosion von Hüttensanden in wässrigen Suspensionen

Die erste Reaktion von Hüttensanden in hydratisierenden Hochofenzementen ist ein Korrosionsprozess (vgl. Abschnitt 2.3). Das Hüttensandglas reagiert zunächst mit Wasser. Dabei werden leicht lösliche Bestandteile wie z. B. Alkalien freigesetzt. Das Ausmaß der Alkalifreisetzung ist in erster Linie proportional zur Korrosionstiefe. Somit kann die Alkalifreisetzung als Maß für die Korrosionstiefe dienen. Die korrodierte Hüttensandmatrix besteht aus den schwerlöslichen chemischen Komponenten der Hüttensande. Wasser kann in der korrodierten Hüttensandmatrix schwach gebunden sein (Feuchte, Gelwasser) oder aber als Kristallwasser in kristalline Phasen eingebunden sein [Was 03-1]. Nachfolgend wird das schwach gebundene Wasser als „adsorbiertes Wasser“ und das Kristallwasser als „absorbiertes Wasser“ bezeichnet.

4.3.1 Suspendierversuche in wässrigen Lösungen und Suspensionen

Entsprechend dem in Tabelle 4-6 abgebildeten Prüfschema wurden die Hüttensande in unterschiedlichen wässrigen Lösungen suspendiert. Zunächst erfolgte die Suspension in entionisiertem Wasser („ H_2O “). Neben der Wechselwirkung zwischen Portlandzementklinker

und Hüttensand wird eine positive Wirkung des Sulfatträgers im hydratisierenden Hochofenzement angenommen (vgl. Abschnitt 2.4). Deshalb wurde die Suspendierung der Hüttensande auch mit einer kalt gesättigten Calciumsulfat-Dihydrat-Lösung („CaSO₄“) durchgeführt. Aufgrund der in [Was 03-1] herausgearbeiteten Bedeutung des Aluminiums im Hüttensandglas für die Korrosion von Hüttensanden wurde die Suspendierung schließlich noch mit einer fünfprozentigen Suspension von Metakaolin („MK“) bzw. einer dreiprozentigen Suspension von Aluminiumhydroxid („AH“) in entionisiertem Wasser durchgeführt. Da sich manche Hüttensande als sehr ähnlich erwiesen (z.B. HS D und HS E sowie die Paare HS F und HS G bzw. HS K und HS L), wurden manche Prüfungen nicht mit allen Hüttensanden durchgeführt.

Tabelle 4-6: Prüfschema für Suspendierversuche für Hüttensande (HS) in wässrigen Lösungen (reines Wasser (H₂O), CaSO₄-haltige Lösung) bzw. in Metakaolin(MK)/- und Aluminiumhydroxid(AH)/Wasser-Suspensionen

HS	H ₂ O	CaSO ₄	MK	AH
A	X	X	X	X
B	X	X	X	X
C	X	X	X	X
D	X	X		
E	X	X	X	X
F	X	X		
G	X	X		
H	X	X	X	X
I	X	X	X	X
J	X	X	X	X
K	X	X	X	X
L	X	X	X	X
O	X	X	X	X
P	X	X	X	X
Q	X	X	X	X

Die Hüttensande wurden jeweils sieben Tage lang in einem Überkopfschüttler suspendiert (s. Abschnitt 3.2). Das Verhältnis von Hüttensand zu Wasser entsprach dabei stets 400 g zu 800 g. Nach den sieben Tagen wurde eine Flüssigkeitsbilanz aufgestellt. Dabei interessierte die Menge der durch Vakuumfiltration nicht aus dem Filterkuchen rückgewinnbaren Lösungsmenge. Diese Lösungsmenge wurde dann durch vorsichtige Trocknung des Filterkuchens in schwach gebundenes Wasser (z.B. Gelwasser) und anschließende Kristallwasserbestimmung in stark gebundenes Wasser (absorbiertes) differenziert. Im Filtrat der Suspensionen wurden der pH-Wert und die Konzentration der gelösten Bestandteile gemäß Abschnitt 3.2.2 bestimmt.

Die Bilder 4-22 bis 4-25 zeigen das Wasserbindevermögen der Hüttensande in den verschiedenen Suspendierlösungen. Die eingesetzte Hüttensandmenge beträgt immer 400 g, von der Suspensionslösung wurden 800 g eingewogen.

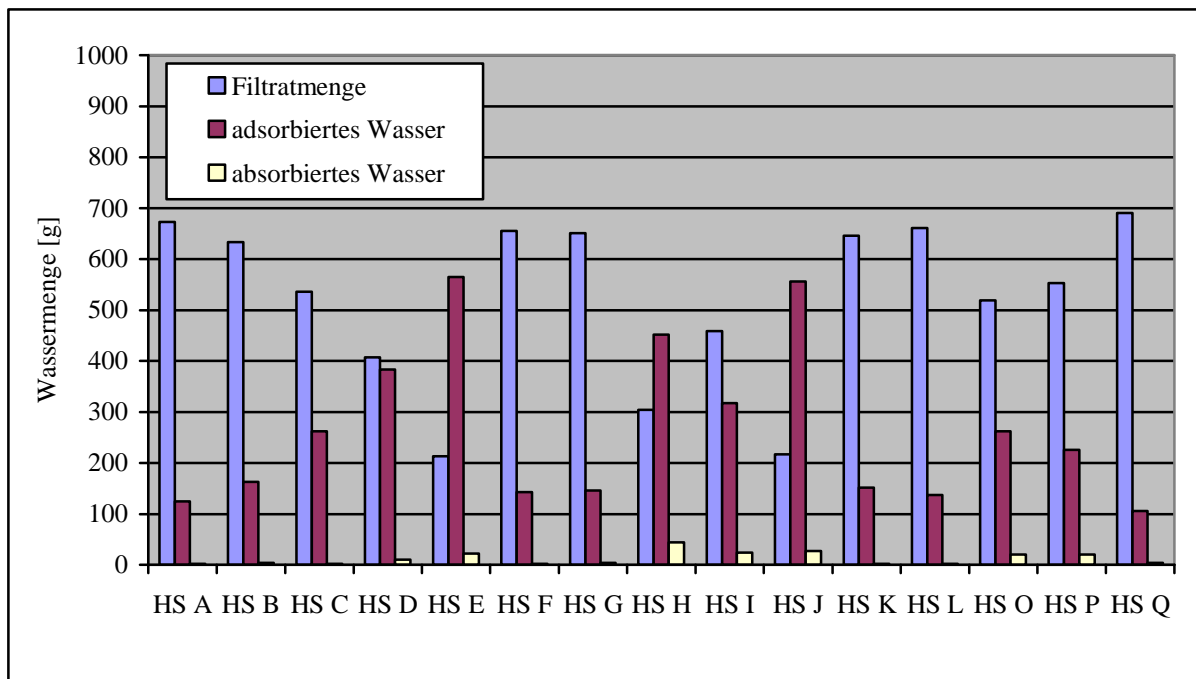


Bild 4-25: Wasserbindevermögen der Hüttensande in entionisiertem Wasser

In reinem, entionisiertem Wasser (Bild 4-25) ist die Wasseraufnahme der Hüttensande stark unterschiedlich. Die ad- und absorbierte Wassermenge liegt in der Regel unter 50 %. Das heißt, die durch Vakuumfiltration gewonnene Filtratmenge liegt oberhalb von 400 g der ursprünglichen 800 g Wasser. Einzige Ausnahmen sind die Hüttensande HS E, HS H und HS J. Bezogen auf die suspendierte Hüttensandmenge binden diese Hüttensande bis zu mehr als 140 % Wasser. Adsorbierte und absorbierte Wassermenge korrelieren nicht in allen Fällen (vgl. z.B. HS H und HS J). Die Hüttensande HS A, HS C, HS F, HS G, HS K, HS L und HS Q besitzen das geringste Wasserbindevermögen. Die pH-Werte der Filtrate aus den rein wässrigen Suspensionen sind zudem vergleichsweise gering (s. Tabelle 4-7). Bis auf HS A weisen diese Hüttensande zugleich einen erhöhten TiO_2 -Gehalt auf. Im direkten Vergleich des TiO_2 -reichen Hüttensandes HS C mit den Hüttensanden HS O und HS P fällt auf, dass HS C bei etwa gleicher Menge adsorbierten Wassers kaum Kristallwasser (absorbiertes Wasser) bindet. Die Menge absorbierten Wassers ist prinzipiell von mindestens zwei Faktoren abhängig. Zum einen muss in der korrodierten, mit Wasser in Verbindung stehenden Hüttensandmasse die stoffliche Voraussetzung zur Ausbildung kristallwasserhaltiger Phasen gegeben sein, d. h. die dafür benötigten chemischen Bausteine müssen verfügbar sein. Zum anderen ist das Ausmaß der Korrosion des Hüttensandglases maßgeblich, d. h. der Anteil korrodierten Hüttensandglases, der zur Bildung kristallwasserhaltiger Phasen zur Verfügung steht. Interessanterweise hat sich die Korrosionsneigung des Hüttensandes HS B im Verlaufe mehrerer Jahre verringert. Bei früheren Untersuchungen adsorbierten 400 g Hüttensand HS B 282 g Wasser (Filtratmenge: 507 g; absorbiertes Wasser: 11 g). Bei einer Überprüfung der Normmörteldruckfestigkeit wurden entsprechend höhere Werte gefunden (s. Abschnitt 4.5.2).

Bei den in CaSO_4 -Lösung suspendierten Hüttensanden ist die schwach gebundene Wassermenge (adsorbiertes Wasser) in fast allen Fällen erhöht. Dies deutet auf eine verstärkte Korrosion des Hüttensandes in Gegenwart von CaSO_4 hin. Die Menge des adsorbierten Wassers ist nur bei den Hüttensanden HS B, HS D und HS E höher als bei Suspendierung in reinem Wasser. Der pH-Wert des Filtrats aus der CaSO_4 -haltigen Suspension ist auch nur bei

diesen Hüttensanden gegenüber dem pH-Wert der rein wässrigen Suspension merklich verringert. Die allgemein etwas erhöhte Kristallwasserbindung (adsorbiertes Wasser) ist vermutlich auf die Bildung kristallwasserhaltiger Sulfate zurückzuführen (Bild 4-26).

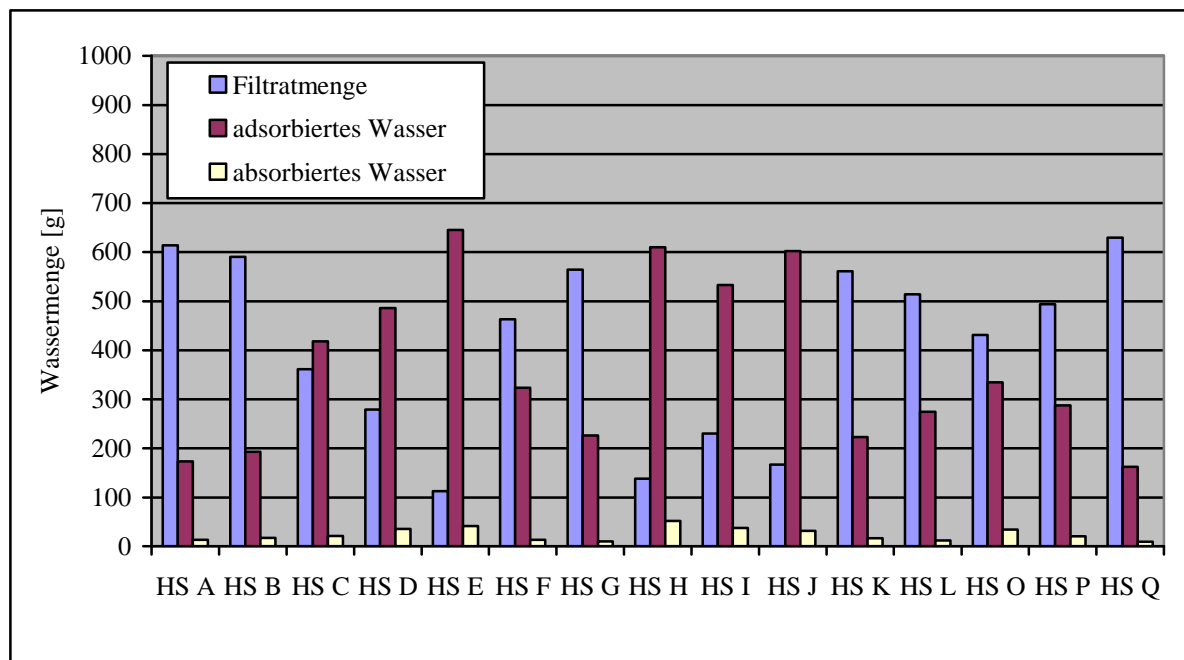


Bild 4-26: Wasserbindevermögen der Hüttensande in CaSO_4 -haltigem Wasser

Die in einer Metakaolin/Wasser-Suspension suspendierten Hüttensande (Bild 4-27) zeigen ein deutlich verändertes Wasserbindeverhalten. Die adsorbierte Wassermenge ist wie etwa bei HS C, HS E, HS I und HS J drastisch reduziert. Offensichtlich ist die Korrosion der meisten Hüttensande in Gegenwart von Metakaolin reduziert

Prinzipiell vergleichbar, jedoch etwas schwächer, ist diese Verringerung der Korrosionsneigung ausgeprägt, wenn statt Metakaolin Aluminiumhydroxid den Hüttensandsuspensionen zugegeben wird (Bild 4-28). In allen Fällen ist das Verhalten der Hüttensande HS E und HS H sehr ähnlich.

Beim direkten Vergleich der von den Hüttensanden in den verschiedenen wässrigen Suspensionen adsorbierten Wassermengen zeigen einige Hüttensande ein annähernd gleichbleibend tiefes Niveau (Bild 4-29). Diese Hüttensande führen im Hochofenzement eher zu hohen Normmörteldruckfestigkeiten (vgl. Abschnitt 4.5). Ausnahmen sind diesbezüglich der Hüttensand HS C und vor allem HS Q. Ihre Korrosionsneigung, bemessen an ihrem Vermögen, Wasser zu binden, ist eher gering. Eine geringe Korrosionsneigung ist jedoch typisch für leistungsstarke Hüttensande [Was 03-1]. HS C und vor allem HS Q sind hinsichtlich der Normmörteldruckfestigkeit der daraus hergestellten Hochofenzemente sehr schwache Hüttensande. HS Q und HS C zeichnen sich durch einen hohen TiO_2 -Gehalt aus.

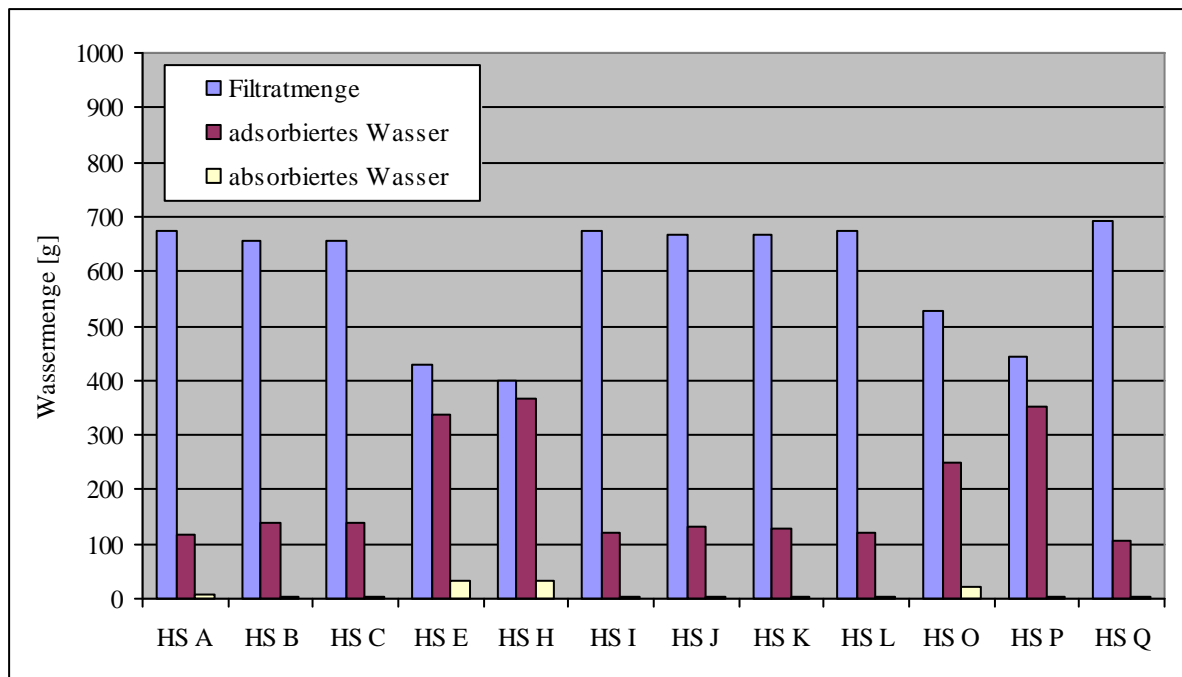


Bild 4-27: Wasserbindevermögen der Hüttensande in Metakaolin-haltigem Wasser

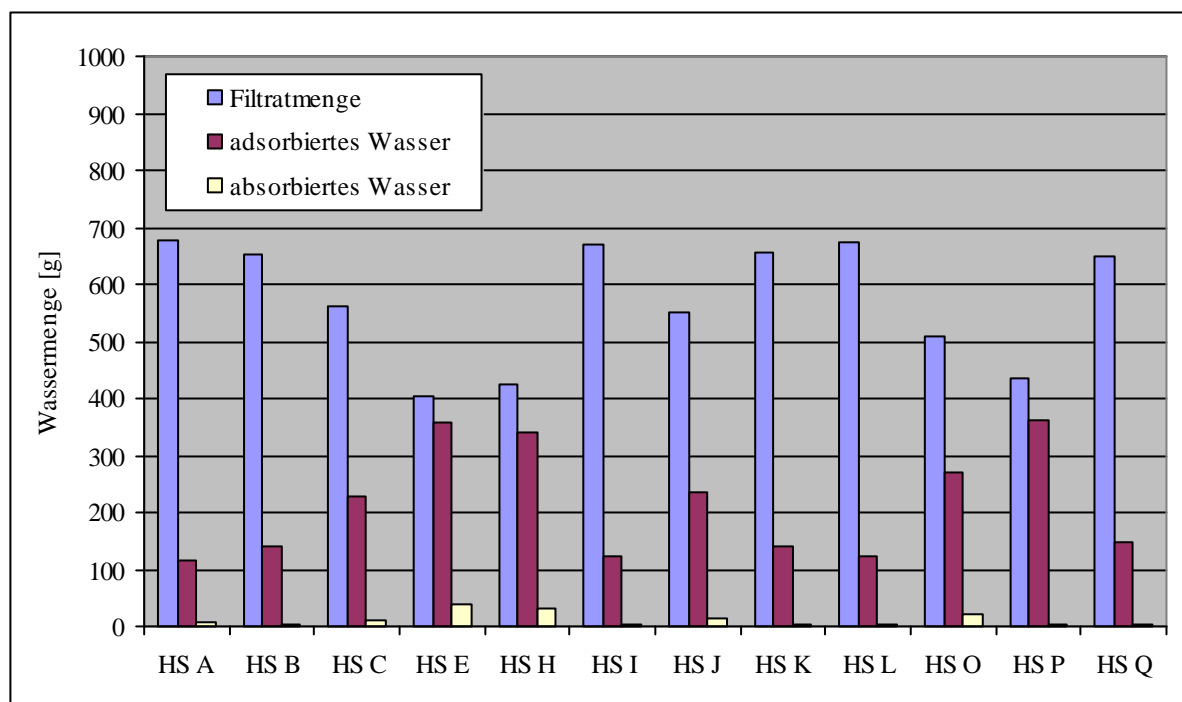


Bild 4-28: Wasserbindevermögen der Hüttensande in Aluminiumhydroxid-haltigem Wasser

Die Hüttensande HS B, HS C, HS E, HS I und HS J reagieren besonders deutlich auf die Zugabe von Metakaolin (MK) und Aluminiumhydroxid (AH) bei der Suspendierung. Gegenüber den rein wässrigen Suspensionen ist die Wasserbindung bei diesen Hüttensanden stark reduziert (s. Bild 4-29). Die oben beschriebene Ähnlichkeit der beiden Hüttensande HS C und HS Q ist in dieser Hinsicht nicht mehr gegeben. Allerdings zeigt Hüttensand HS Q bereits in rein wässriger Suspension von allen Hüttensanden die geringste Neigung, Wasser zu binden.

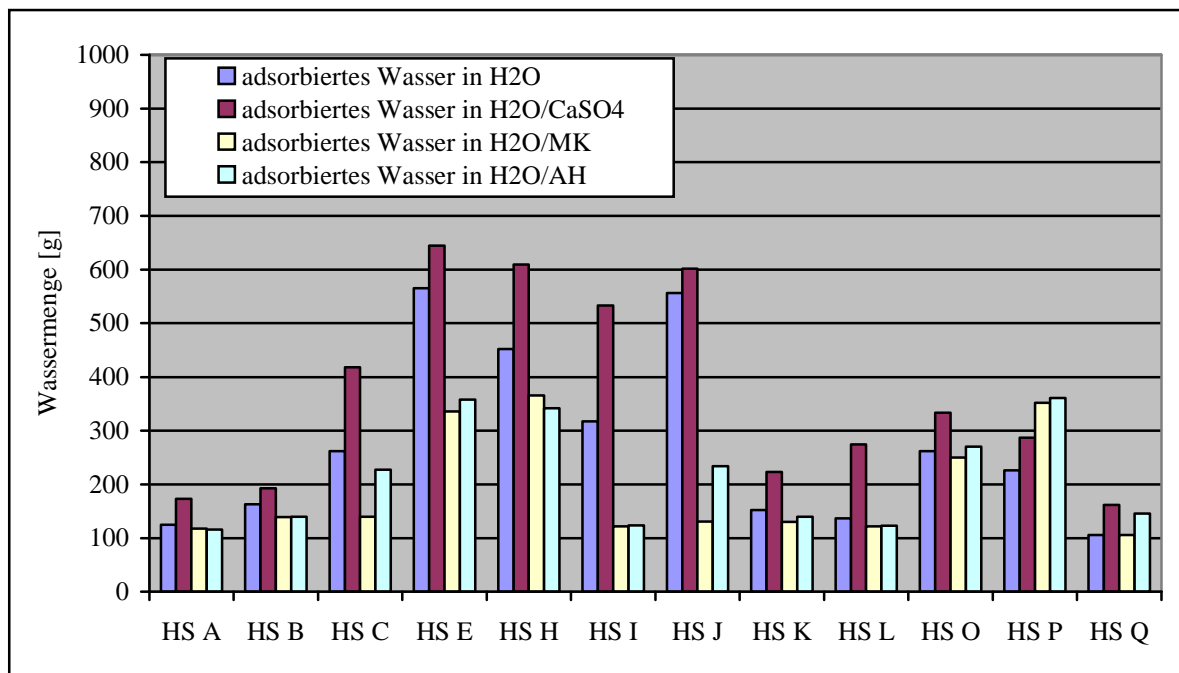


Bild 4-29: Wasseraufnahme (adsorbiertes) der Hüttensande während der Suspensionsierung in reinem Wasser, CaSO_4 -haltiger wässriger Lösung, Metakaolin(MK)- und Aluminiumhydroxid(AH)/Wasser-Suspension

Die pH-Werte der Filtrate aus den wässrigen Suspensionen der Hüttensande zeigen keine starken Veränderungen in Abhängigkeit von den gewählten Zusätzen (Tabelle 4-7). Bei den in CaSO_4 -Lösung suspendierten Hüttensanden sind die pH-Werte der Suspensionen im Vergleich zur Suspensionsierung in reinem Wasser tendenziell erhöht. Deutliche Ausnahmen sind nur die Hüttensande HS B, HS D und HS E. Wie bereits oben erwähnt verringert sich bei diesen Hüttensanden im Gegensatz zu allen anderen Hüttensanden auch das Wasserbindevermögen, wenn man sie in CaSO_4 -Lösung statt in reinem Wasser suspendiert.

Tabelle 4-7: pH-Werte der Filtrate aus den Hüttensandsuspensionen ohne Zusatz (H_2O) und mit den Zusätzen Calciumsulfat-Dihydrat (CaSO_4), Metakaolin (MK) und Aluminiumhydroxid (AH)

	H_2O	CaSO_4	MK	Al(OH)_3
HS A	11,18	12,30	12,24	12,26
HS B	12,64	12,21	11,84	11,95
HS C	11,99	12,15	12,03	12,18
HS D	12,60	12,20		
HS E	12,69	12,23	11,63	12,21
HS F	11,82	11,93		
HS G	11,80	11,84		
HS H	12,38	12,40	12,39	12,39
HS I	12,39	12,41	12,01	12,05
HS J	12,32	12,36	12,03	12,23
HS K	11,99	12,22	11,65	11,64
HS L	11,98	12,17	11,74	11,70
HS O	12,28	12,25	12,68	12,27
HS P	12,11	12,85	11,88	11,69
HS Q	11,85	11,87	12,14	12,20

Die Freisetzung von Alkalien während der Suspendierung von Hüttensanden wurde bereits in [Was 03-1] als Maß für die Beurteilung der Korrosionsneigung der Hüttensande verwendet. Die Alkalikonzentrationen in den Filtraten der Suspensionen mit verschiedenen Zusätzen (Bilder 4-30 und 4-31) zeigen deshalb erwartungsgemäß in etwa das Muster der Mengen adsorbierten Wassers.

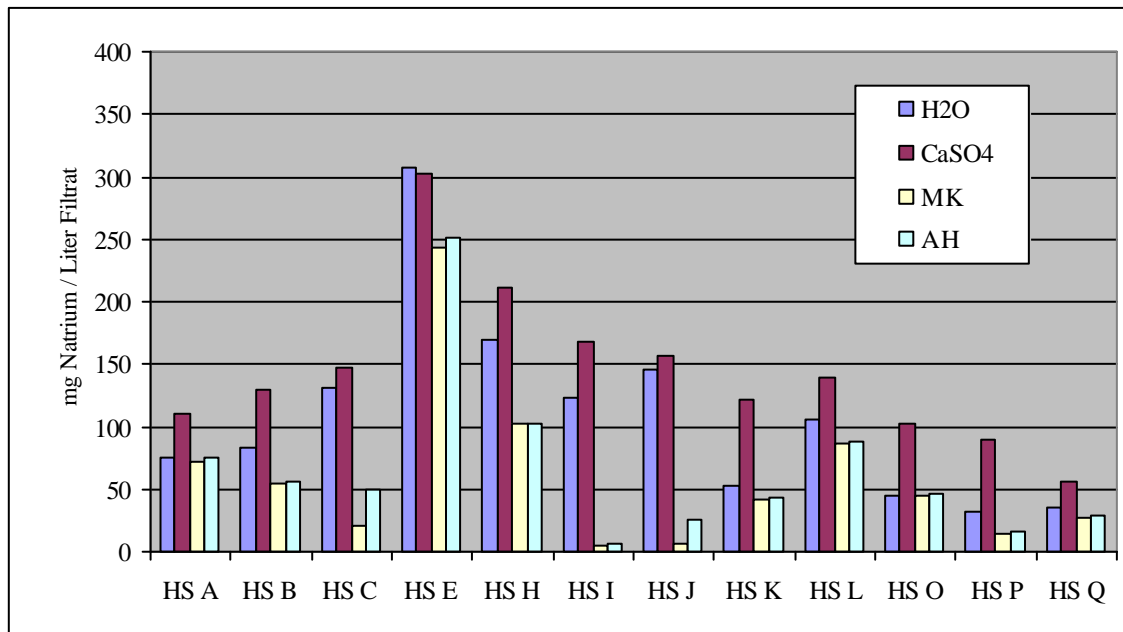


Bild 4-30: Natriumkonzentration in den Filtraten der Suspendierversuche mit Hüttensanden in wässrigen Lösungen (reines Wasser (H₂O), CaSO₄-haltige Lösung) bzw. in Metakaolin(MK)/- und Aluminiumhydroxid(AH)/Wasser-Suspensionen (Suspendierdauer 7 Tage)

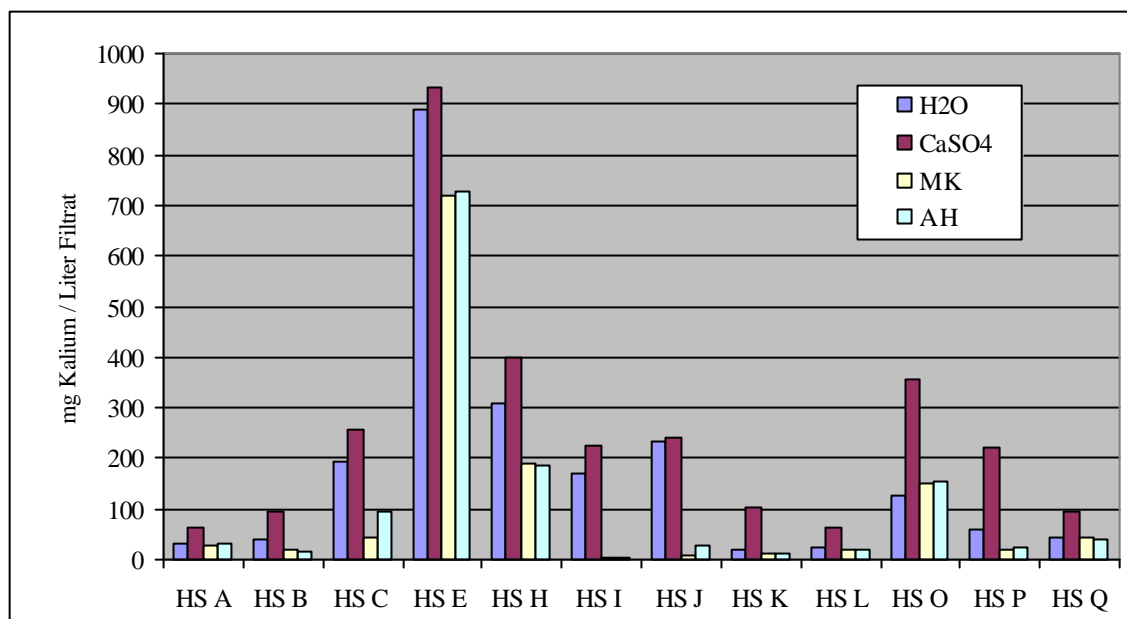


Bild 4-31: Kaliumkonzentration in den Filtraten der Suspendierversuche mit Hüttensanden in wässrigen Lösungen (reines Wasser (H₂O), CaSO₄-haltige Lösung) bzw. in Metakaolin(MK)/- und Aluminiumhydroxid(AH)/Wasser-Suspensionen (Suspendierdauer 7 Tage)

Für einen exakten Abgleich müssten die Alkalikonzentrationen noch gewichtet werden (vgl. [Was 03-1]). D. h. im einfachsten Fall, die Lösungskonzentrationen der Alkalien auf den jeweiligen Gehalt im suspendierten Hüttensand zu beziehen. Außerdem wäre die unterschiedliche Wasseraufnahme der Hüttensande zu berücksichtigen, da die Alkaliionenlöslichkeit im Gelwasser etwa nicht mit der im Filtrat vergleichbar sein muss. Da für die Beurteilung der Reaktion der Hüttensande auf die verschiedenen Zusätze bei ihrer Suspendierung allerdings nur die relative Änderung der Alkalilöslichkeit interessiert, wird auf diese Gewichtung verzichtet.

Die Verringerung der Alkaliionenlöslichkeit beim Suspendieren der Hüttensande in Metakaolin-haltiger Suspension gegenüber der in rein wässriger Suspension ist bei den Hüttensanden HS C, HS I und HS J besonders stark ausgeprägt. Das bestätigt die bereits anhand des Wasserbindevermögens abgeleitete verringerte Korrosion dieser Hüttensande in Gegenwart von Metakaolin.

Der beim Suspendieren der Hüttensande in Wasser gelöste Masseanteil beträgt lediglich ca. 1 % (vgl. Seite 29).

4.3.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der suspendierten Hüttensande

Die Oberflächen der sieben Tage in Wasser suspendierten Hüttensande sind unterschiedlich stark mit Reaktionsprodukten belegt (s. Bilder 4-32 a - e).

Während die Hüttensande HS A und HS B (s. Bilder 4-32 a und b) beim Suspendieren nur in geringem Ausmaß korrodieren, zeigen die Hüttensande HS C, HS D und HS E starke Schichten aus Korrosionsprodukten. In den Streupräparaten der Hüttensande HS A und HS B finden sich gut ausgeprägte Ettringitnadeln. Das für deren Aufbau benötigte Sulfat wird durch Oxidation von Sulfidschwefel mit Hilfe von Luftsauerstoff erzeugt. Triebkraft für diese Oxidation ist die Stabilität des Ettringit, in den das Sulfat eingebaut wird. Das Aluminium in diesen Hüttensanden scheint ausreichend löslich und verfügbar zu sein. Bei HS D und HS E sind diese Schichten beim Suspendieren durch Stöße mit der Gefäßwand und anderen Partikeln abgerundet. Außerdem sind oft mehrere Partikel miteinander verklebt. Die oberflächlichen Korrosionsprodukte sind bei diesen beiden Hüttensanden also plastisch verformbar. Anschliff-Präparate dieser beiden suspendierten Hüttensande zeigen den gleichen Aufbau (s. Bild 4-29 f). An den nicht korrodierten Kern schließt sich eine Magnesium- und Aluminium-reiche Schicht an, die wiederum von einer kräftigen äußeren Hülle umgeben ist. Am Beispiel von Hüttensand HS D wurde diese äußere Schicht, die bei HS D 3 bis 4 μm stark sein kann, mit Hilfe einer EDX-Analyse als reine Silikat-Gel-Hülle identifiziert.

Die Schicht aus Reaktionsprodukten auf der Oberfläche von Partikeln des Hüttensandes HS C (s. Bild 4-29 c) findet sich in Anschliffpräparaten in den meisten Fällen nicht wieder (s. Bilder 4-29 g und h). Die Hülle scheint beim Anschleifen des in Harz eingebetteten Hüttensandes entfernt zu werden.

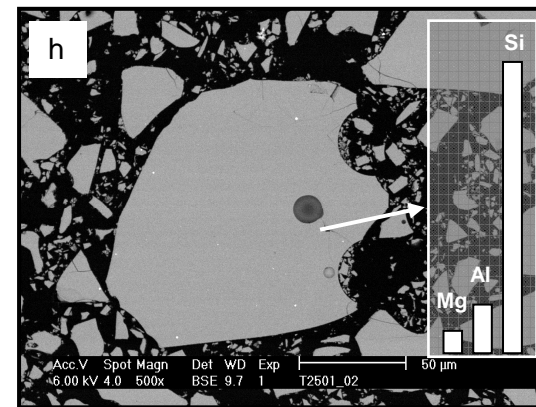
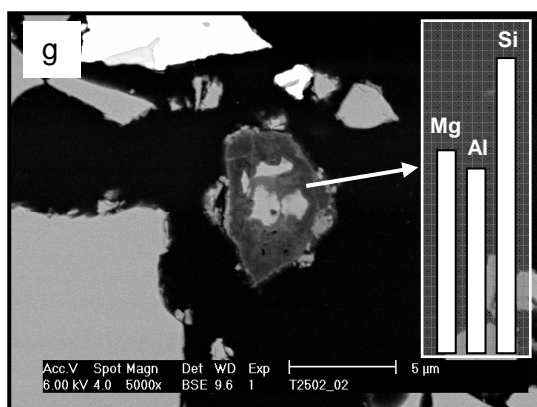
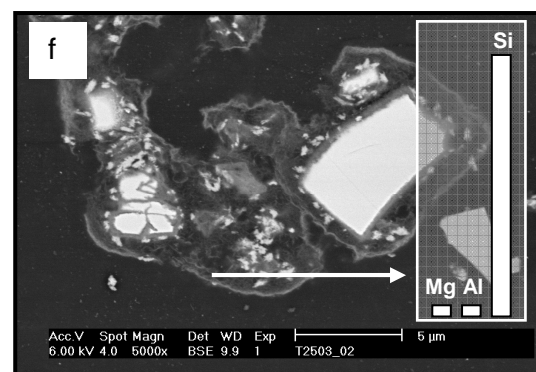
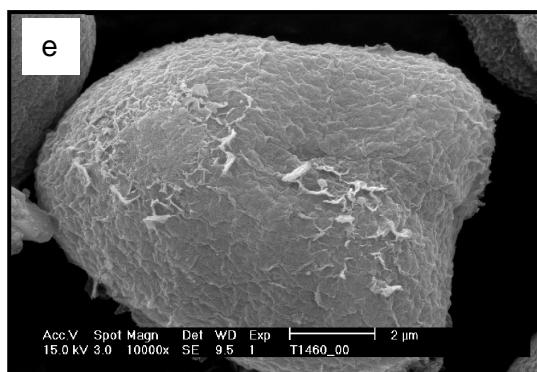
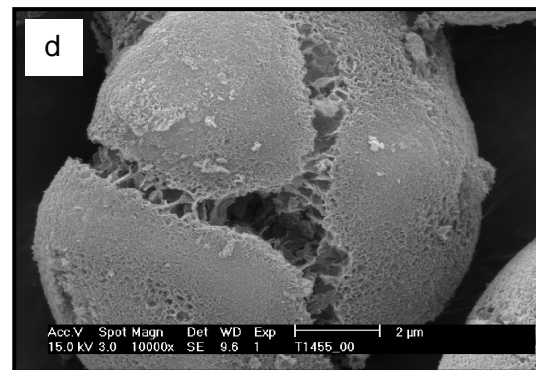
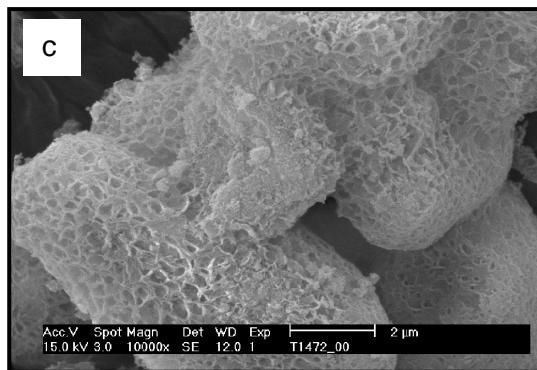
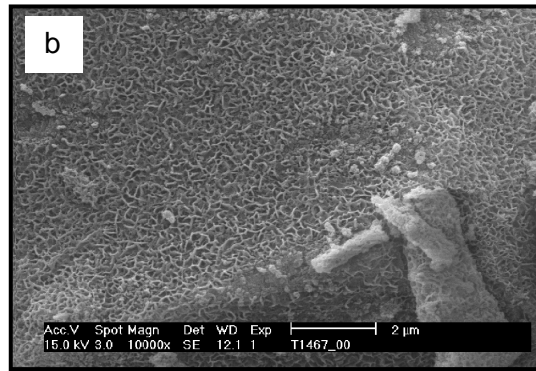
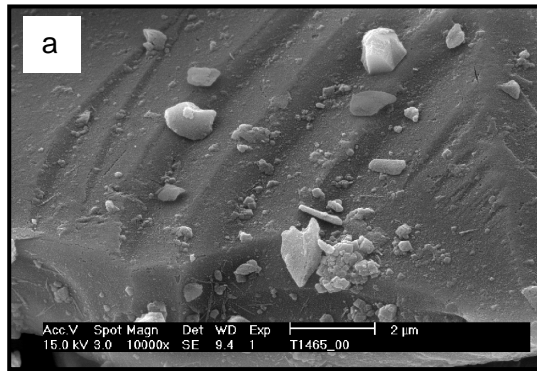


Bild 4-32 a - h: Streupräparate (a – e) und Anschliffpräparate (f – h) der Hüttensande HS A (a), HS B (b), HS C (c, g, h), HS D (d, f) und HS E (e) nach Suspension in entionisiertem Wasser

Manche Partikel sind bis auf eine Randzone abgeschliffen und enthalten fast ausschließlich die Elemente Mg, Al und Si (s. Bild 4-32 g). Nur in Poren der Hüttensandpartikel findet sich sehr stark Silikat-angereichertes Gel (s. Bild 4-32 h). Dieses Gel ist vermutlich beim Anschleifen in die Poren eingerieben worden und auf diese Weise erhalten geblieben. Die EDX-Analyse erfasst sicherlich auch einen Teil des Hüttensandkerns und das Gel ist wahrscheinlich auch durch Schleifmehlbestandteile verunreinigt. Der dennoch sehr hohe Silikatanteil dieses Gels legt die Vermutung nahe, dass das ursprüngliche Silikat-Gel sehr rein gewesen ist.

Die Partikeloberflächen von Hüttensand HS H (s. Bild 4-33 a) nach siebentägiger Suspensionierung in Wasser muten wie eine Mischung der Oberflächen von Hüttensand HS D und HS E an (vgl. Bild 4-32 e). Der Silikat-reiche äußere Saum (mit „1“ gekennzeichnete Stelle) und der Mg/Al-reiche Saum („2“) der Partikel im Anschliffpräparat von HS H (s. Bild 4-33 b) enthalten jedoch mehr Calcium als bei HS D und HS E.

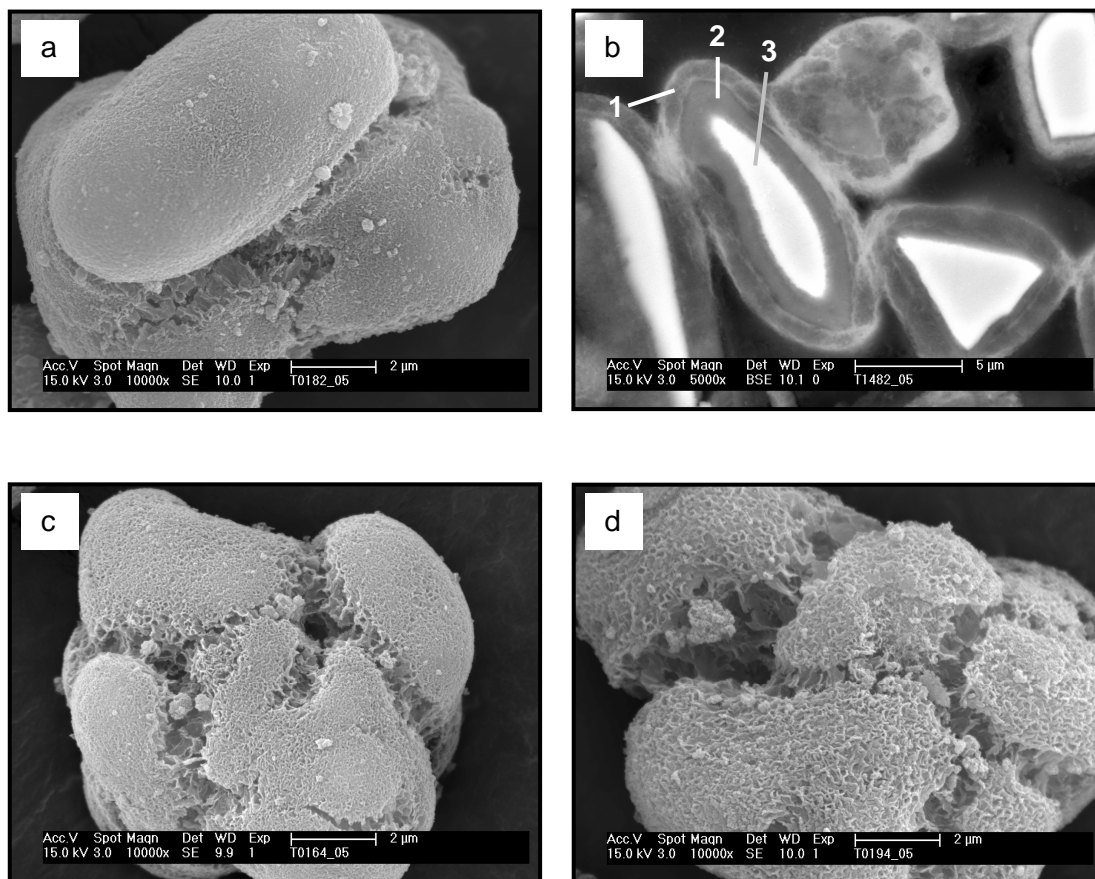


Bild 4-33 a - d: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Streupräparaten der Hüttensande HS H (a), HS I (c) und HS J (d) und einem Anschliffpräparat von HS H (b) nach siebentägiger Suspensionierung in entionisiertem Wasser

Die Oberflächen der Partikel von HS J (s. Bilder 4-33 c und d) zeigen nach der Suspensionierung in Wasser eine ähnliche Struktur wie beim TiO₂-reichen Hüttensand HS C (vgl. Bild 4-32 c). Obwohl Hüttensand HS I keinen erhöhten TiO₂-Gehalt aufweist, stellt sein Erscheinungsbild nach Suspensionierung in Wasser eine Kombination aus dem der Hüttensande HS C und HS D

dar. Anschliffpräparate der Hüttensande HS I und HS J mit intakter Korrosionsschicht konnten wie bei HS C nicht gewonnen werden.

Die ebenfalls TiO_2 -reichen Hüttensande HS K und HS L korrodieren wie die Hüttensande HS A und HS B nur sehr schwach (s. Bilder 4-34 a und b).

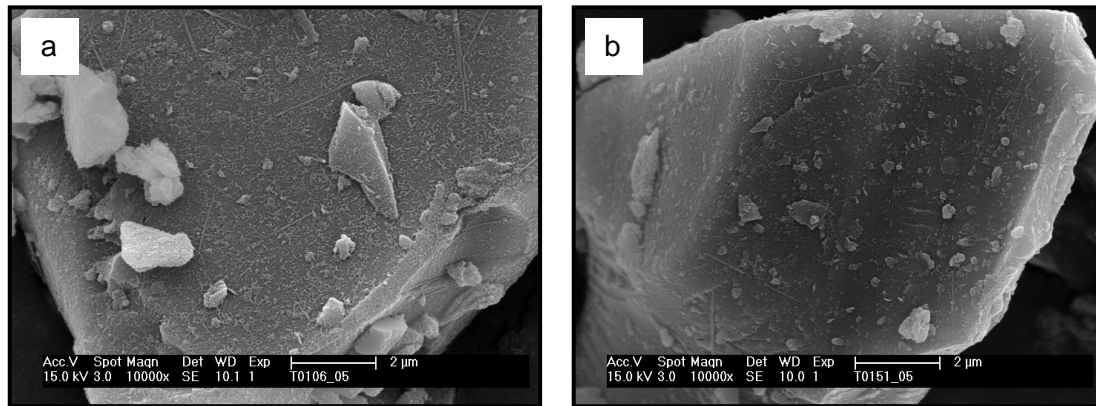


Bild 4-34 a - b: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Streupräparaten der Hüttensande HS K (a) und HS L (b) nach siebentägiger Suspension in entionisiertem Wasser

Auf den Partikeloberflächen dieser Hüttensande finden sich nach der Suspension in Wasser sehr dünne Ettringitnadeln. Diese deuten wie bei den Hüttensanden HS A und HS B (s. oben) auf eine hohe Verfügbarkeit des Aluminiums im Hüttensandglas hin.

Hüttensande HS O, HS P und HS Q wurden nicht nur in reinem entionisiertem Wasser, sondern auch in Metakaolin-haltigem Wasser jeweils sieben Tage lang suspendiert. Die Streupräparate der getrockneten Filterkuchen aus diesen Suspensionen wurden ebenfalls rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Dabei sollte festgestellt werden, inwieweit eine durch Metakaolin-Zugabe verringerte Korrosion auch durch eine geringere Wandlung der Oberflächen der Hüttensandpartikel erkennbar ist. Die entsprechenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sind nachfolgend in zwei Vergrößerungen (500- und 5000-fach) gegenübergestellt (s. Bilder 4-35 a bis d).

Auf den Oberflächen der Partikel von Hüttensand HS O und HS P sind nach der Suspension in entionisiertem Wasser deutliche Schichten aus Korrosionsprodukten zu erkennen. Außerdem agglomerieren die Partikel, indem die Korrosionsschichten miteinander verkleben (s. Bilder 4-35 a - b bzw. 4-36 a - b). In Metakaolin-haltigem Wasser zeigt HS O weiterhin Korrosionserscheinungen, allerdings erscheinen die Korrosionsprodukte auf der Partikeloberfläche an den Kanten weniger deutlich abgerundet und somit mechanisch stabiler gegenüber Stößen mit der Gefäßwand und anderen Partikel während der Suspension. Auch neigen die Partikel nicht mehr zur Agglomeration (s. Bilder 4-35 c - d). Diese Veränderungen sind bei Hüttensand HS P noch deutlicher ausgeprägt. Die in reinem Wasser stark korrodierten, abgerundeten und agglomerierten Hüttensandpartikel erscheinen nach Suspension in Gegenwart von Metakaolin scharfkantig und nur schwach korrodiert (Bilder 4-36 c - d).

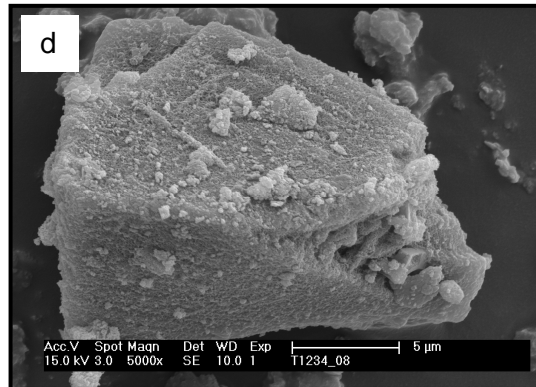
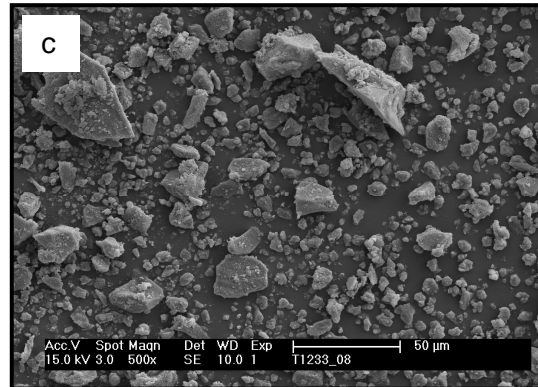
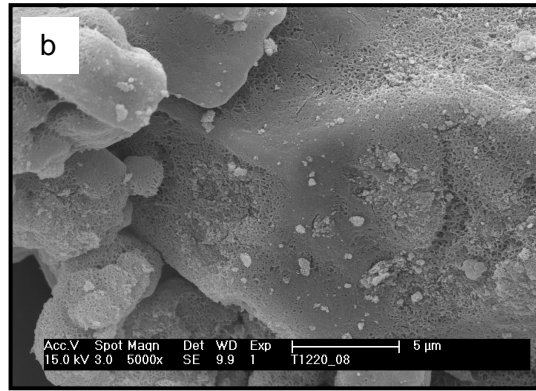
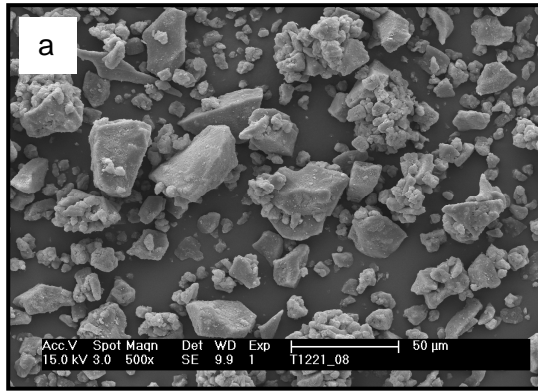


Bild 4-35 a - d: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Streupräparaten des Hüttensandes HS O nach siebentägiger Suspendierung in entionisiertem Wasser (a, b) und Metakaolin-haltigem Wasser (c, d)

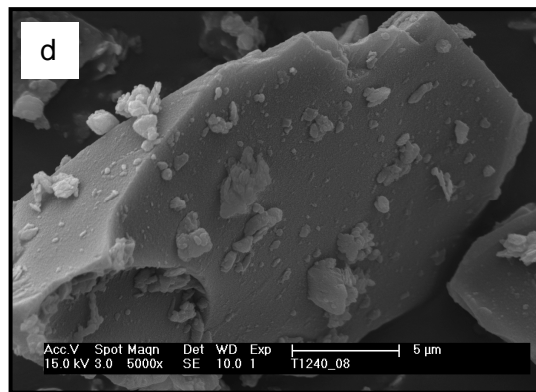
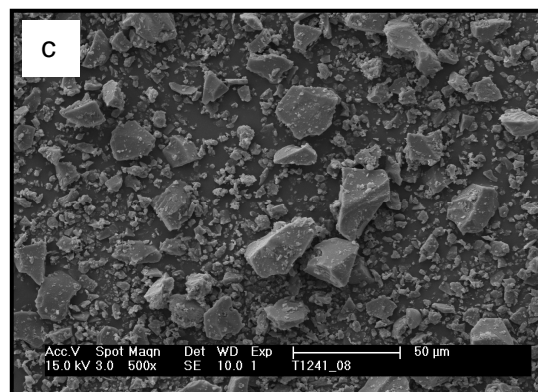
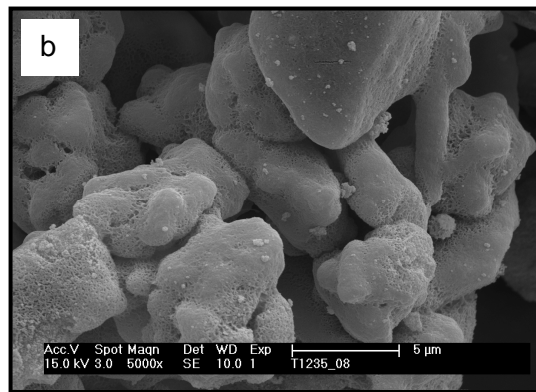
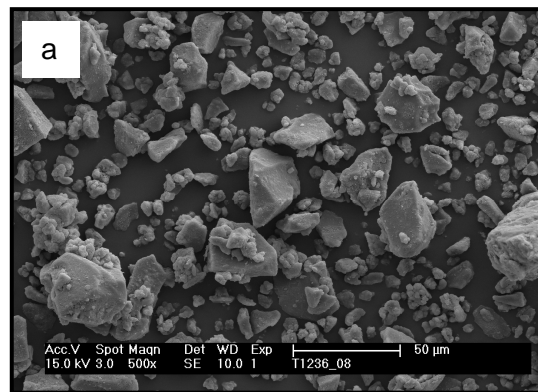


Bild 4-36 a - d: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Streupräparaten des Hüttensandes HS P nach siebentägiger Suspendierung in entionisiertem Wasser (a, b) und Metakaolin-haltigem Wasser (c, d)

Solch starke Unterschiede sind bei Hüttensand HS Q nicht zu erkennen (s. Bilder 4-37 a - d). HS Q korrodiert allerdings in beiden Suspensionsmedien auch nur geringfügig, wie anhand der geringen Wasseraufnahme beim Suspendieren (s. oben) auch zu erwarten ist. Die Strukturen des muschligen Bruches sind auch nach der Suspendierung deutlich zu erkennen, unabhängig davon, ob in reinem oder Metakaolin-haltigem Wasser suspendiert wurde.

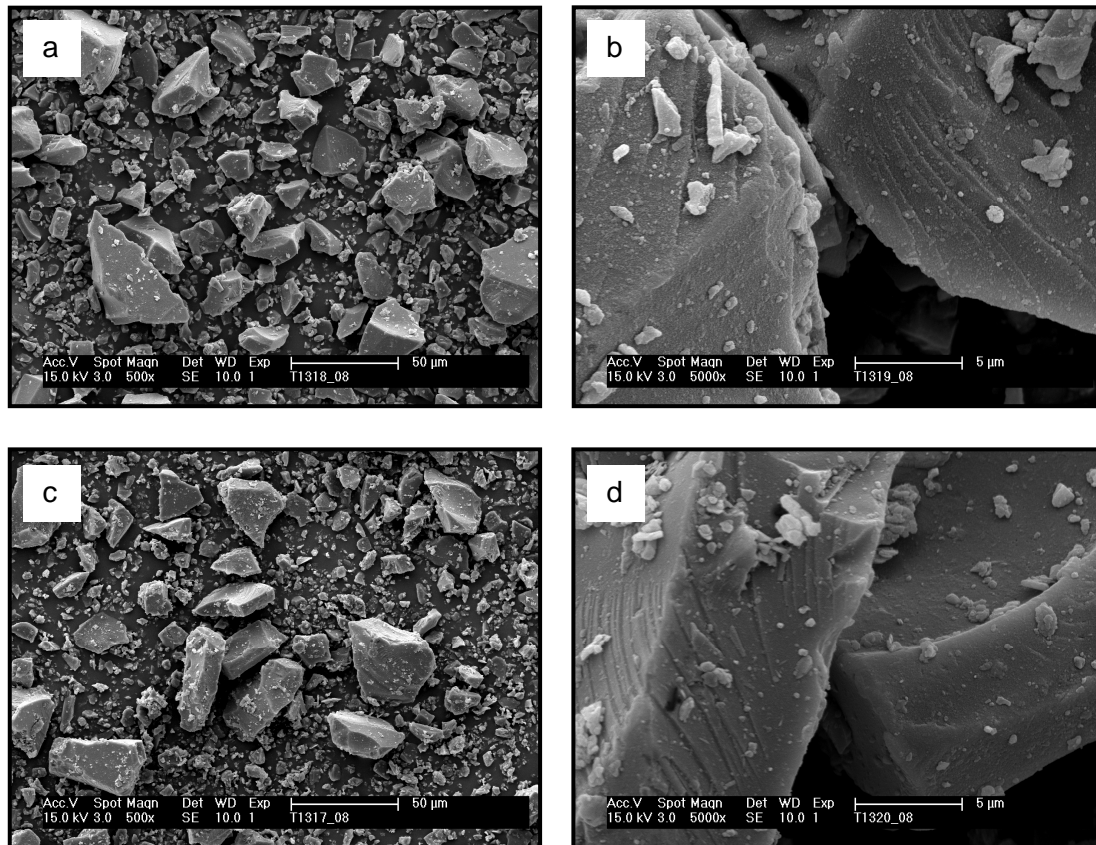


Bild 4-37 a - d: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Streupräparaten des Hüttensandes HS Q nach siebentägiger Suspendierung in entionisiertem Wasser (a, b) und Metakaolin-haltigem Wasser (c, d)

Die Korrosion von Hüttensand HS O erfolgt im Gegensatz zu Hüttensanden wie HS D und HS H ohne Ausbildung mehrerer Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Zusammensetzung der Korrosionsschicht um die Hüttensandpartikel entspricht der des noch nicht korrodierten Partikelkerns (s. Bild 4-38).

Die Hülle aus Korrosionsprodukten ist lediglich etwas an Calcium verarmt. Wie bei anderen, hinsichtlich der Normmörteldruckfestigkeit daraus hergestellter Hochofenzemente leistungsstarken Hüttensanden wie HS A und HS B finden sich in den Anschliffen häufig Calciumhydroxidniederschläge, die mit den korrodierten Hüttensandpartikeln verklebt sind (s. Bild 4-39 a).

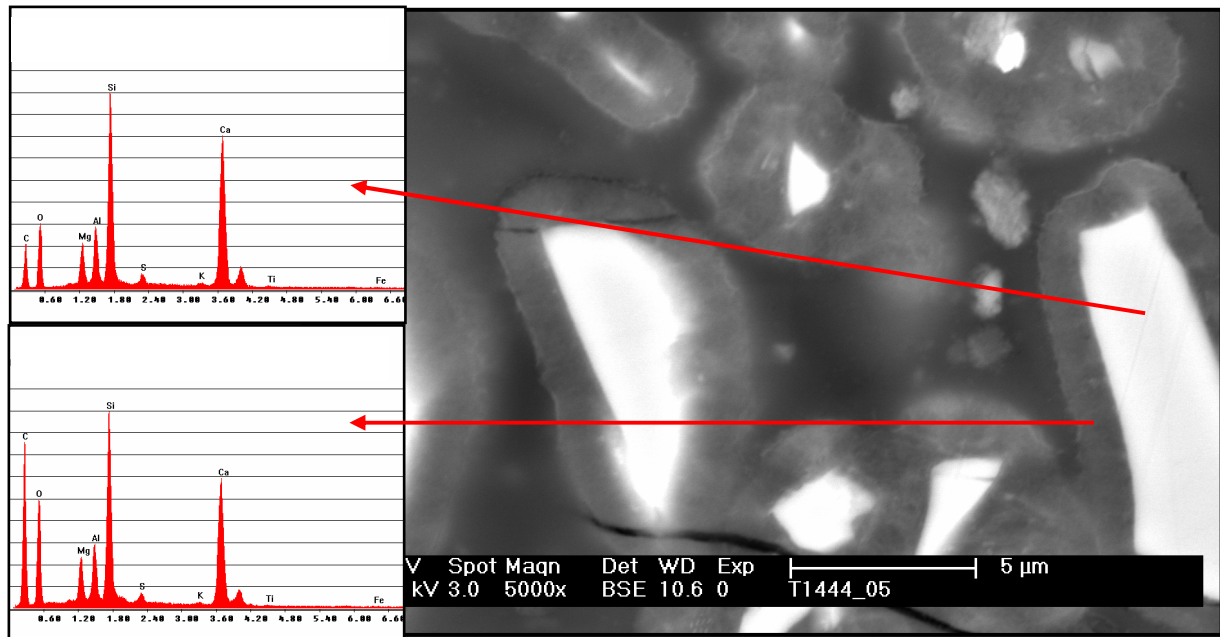


Bild 4-38: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Anschliffpräparats des sieben Tage in Wasser suspendierten Hüttensandes HS O mit den Ergebnissen von EDX-Punktanalysen

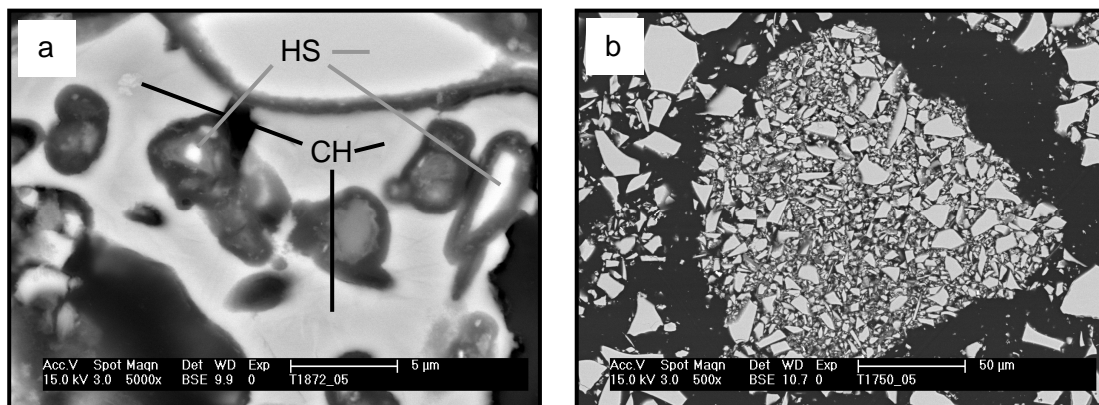


Bild 4-39 a - b: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Anschliffpräparaten der sieben Tage in Wasser suspendierten Hüttensande HS O (a) (Vergr.: 5000-fach HS: Hüttensandpartikel; CH: Calciumhydroxid) und HS Q (b) (Vergr.: 500-fach)

Prinzipiell ist die Herstellung von Anschliffpräparaten (s. Abschnitt 3.2.1) immer mit einer Beeinflussung der zu untersuchenden Proben verbunden. Das zum Einbetten der Probe verwendete Epoxidharz und die Schleifmittel können Calcium binden. Deshalb sind selbst die angeschliffenen nicht korrodierten Partikelkerne der Hüttensande häufig etwas an Calcium verarmt. Noch deutlicher zeigt sich die Beeinflussung der Anschliffpräparate durch die Einbettmittel in Bezug auf ausgeschiedene Silizium-reiche Hydrogele. Dies ist am Beispiel von Hüttensand HS Q gut zu erkennen. In Anschliffpräparaten des Filterkuchens aus wässriger Suspension von Hüttensand HS Q (Bild 4-39 b) sind häufig zu Agglomeraten verklebte Partikel zu finden. Die dafür verantwortliche klebende Substanz ist jedoch zwischen den Hüttensandpartikeln in der Anschliffoberfläche nicht eindeutig auszumachen. Calciumhydroxidniederschläge wie im Fall von HS O (s. oben) sind nicht zu erkennen. Die Erklärung für das vermeintliche Fehlen des Klebers ist, dass eine Reaktion des

Einbettmediums mit diesem Kleber stattfindet. Bei Kontakt des bei 40 °C getrockneten Filterkuchens von HS Q mit dem noch flüssigen Einbettharz erfolgt oft eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung (vermutlich Kohlenmonoxid). Dabei reagiert vermutlich das Einbettharz mit dem in den Hydrogelen enthaltenen Gelwasser (vgl. auch Abschnitt 5.2).

Um die Umsetzung der möglicherweise bei der Korrosion von Hüttensand HS Q in Wasser ausgeschiedenen Reaktionsprodukte zu vermeiden, wurde folgendes Experiment durchgeführt. Ein Teil des Filterkuchens von HS Q wurde aufgehäufelt und mit wenigen Tropfen eines schnell härtenden Acrylit-Klebers überzogen und nach Erhärtung dieser Mischung aufgebrochen. Auf den dabei entstandenen Bruchflächen finden sich isolierte Gelkissen mit sehr reinem (getrocknetem) Silikathydrogel (s. Bild 4-40 a). Das gleiche Experiment wurde auch dem Filterkuchen von Hüttensand HS E durchgeführt. In den dabei gefundenen Reaktionsprodukten waren stets noch Anteile von Mg, Al und Ca enthalten. Das bei der Suspendierung des TiO₂-reichen Hüttensandes HS Q gebildete Gel ist möglicherweise deshalb so schwer in den Anschliffpräparaten zu erhalten, weil es sehr rein (s. Bild 4-40 b) und wahrscheinlich auch sehr wasserreich ist. Vor der Anschliffpräparation ist es jedoch im Filterkuchen enthalten und dient vermutlich als der Kleber in den oben erwähnten Agglomeraten.

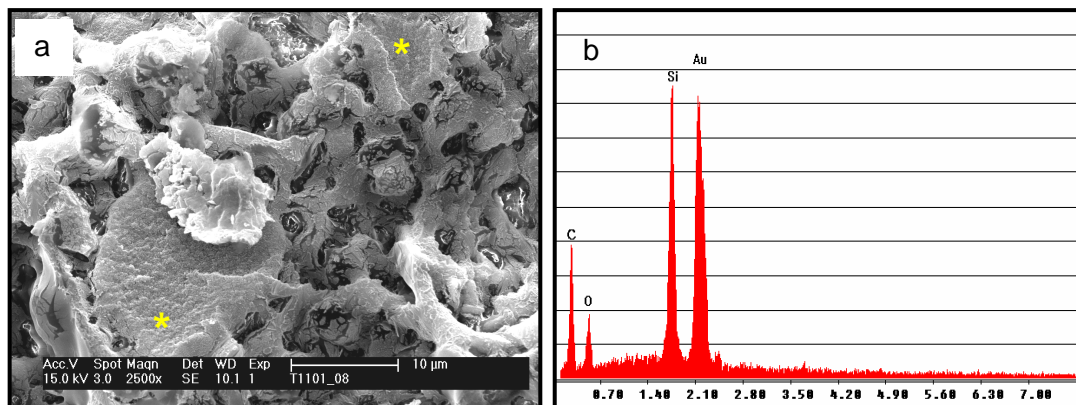


Bild 4-40 a - b: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche des sieben Tage in Wasser suspendierten und mit Acrylit-Kleber fixierten Hüttensandes HS O (links) und das Ergebnis einer EDX-Analyse an den mit * markierten Positionen (die Probe wurde für die Aufnahme mit Gold (Au) bedampft)

4.4 Hydratations- und Bindevermögen reiner Hüttensandmehle

4.4.1 Abbindeverhalten von Hüttensand/Wasser-Mischungen

Die in Abschnitt 4.2 beschriebenen Ergebnisse von Suspensionsversuchen mit den Hüttensanden zeigten ihr sehr unterschiedliches Vermögen, Wasser zu binden. In [Was 03-1] wurde bereits gezeigt, dass diese Wasserbindung tatsächlich mit einer Korrosion der Hüttensande und der Ausbildung von gelartigen Reaktionsprodukten verbunden ist. Bei diesen Suspensionsversuchen war Wasser stets im starken Überschuss vorhanden. Ein weitgehender Verbrauch des Wassers wie bei der Hydratation von Hochofenzementen in der praktischen Anwendung als Bindemittel in Mörteln und Betonen erfolgte dabei nicht. Deshalb wurden die gemahlenen Hüttensande mit Wasser auch im Massenverhältnis Wasser/HS von 1/2 gemischt. Die Mischungen wurden in kleine, zylindrische Probengefäße aus Kunststoff gegeben und diese verschlossen. Nach jeweils 3, 4, 5, 6, 7, 20 und 28 Tagen wurden die hydratisierenden Hüttensande mit einem kleinen Metallspatel qualitativ auf ihre Stichfestigkeit geprüft. Diese Stichfestigkeit wurde als relative Größe in Zahlen von 0 bis 5 definiert (s. Tabelle 4-8). Dabei entspricht der Wert „5“ der höchsten Stichfestigkeit (kein Eindringen des Spatels) und „0“ keinerlei Verfestigung (ungehindertes Eindringen des Spatels).

Tabelle 4-8: Ergebnisse der Stichfestigkeitstests an hydratisierenden Hüttensandmehlen (HS) in Wasser (SF: Stichfestigkeit; relative Angaben; Masseverhältnis Wasser/HS = 1/2; d: Tage)

	SF 3d	SF 4d	SF 5d	SF 6d	SF 7d	SF 20d	SF 28d
HS A	2	2,5	3	3	3,5	4,5	5
HS B	3	3	3,5	3,5	3,5	5	5
HS C	3,5	3,5	4	4,5	5	5	5
HS D	4	4,5	5	5	5	5	5
HS E	5	5	5	5	5	5	5
HS F	2	2	2,5	3	3	5	5
HS G	2	2,5	3	3	3,5	5	5
HS H	5	5	5	5	5	5	5
HS I	2	2	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
HS J	4,5	5	5	5	5	5	5
HS K	2	2	2	2,5	2,5	5	5
HS L	2	2	2	2	2,5	4,5	5
HS O	5	5	5	5	5	5	5
HS P	3	3,5	3,5	3,5	4	5	5
HS Q	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	4,5	5

Dieses sehr einfache qualitative Verfahren zur Untersuchung des Abbindevermögens reiner Hüttensandmehle in Wasser führte zu einigen sehr interessanten Ergebnissen. So stellte sich heraus, dass solche Hüttensande, die im Hochofenzement zu einer guten Normmörtelfrühfestigkeit beitragen, in der reinen Hüttensand-Wasser-Mischung erst nach einigen Wochen gut abbinden (HS A, HS B, HS F, HS G, HS K und HS L). Allerdings zeigen auch die Hüttensande HS I und HS Q ein geringes Abbindevermögen. Diese Hüttensande sind

sowohl allein in Wasser als auch als Hochofenzementbestandteil nach kurzen Hydratationszeiten sehr leistungsschwach. Diese beiden Hüttensande zeigen das typische Verhalten Titandioxid-reicher Hüttensande. Die Normmörteldruckfestigkeiten der mit ihnen hergestellten Hochofenzemente sind nach kurzen Hydratationszeiten sehr gering. Die anderen als Hochofenzementbestandteil leistungsschwachen Hüttensande binden bei dem hier durchgeführten Experiment allein in Wasser jedoch allgemein sehr schnell ab. Dazu gehören die Hüttensande HS D, HS E, HS H und HS J. Dies wird in Bild 4-41 sehr deutlich. Hüttensand HS O stellt diesbezüglich eine Ausnahme dar. Er ist sowohl allein in Wasser auch als Hochofenzementbestandteil sehr leistungsstark. Interessanterweise besitzt dieser Hüttensand ein recht hohes Wasserbindevermögen (vgl. Abschnitt 4.2), das vornehmlich ein Merkmal von Hüttensanden wie HS D, HS E, HS H und HS J ist, die sich im Hochofenzement als leistungsschwach erweisen, d.h. zu geringen Frühfestigkeiten führen. Dieser Hüttensand sollte sich nach seinem Leistungsniveau zu urteilen eher wie die Hüttensande HS A, HS B, HS F, HS G, HS K und HS L verhalten.

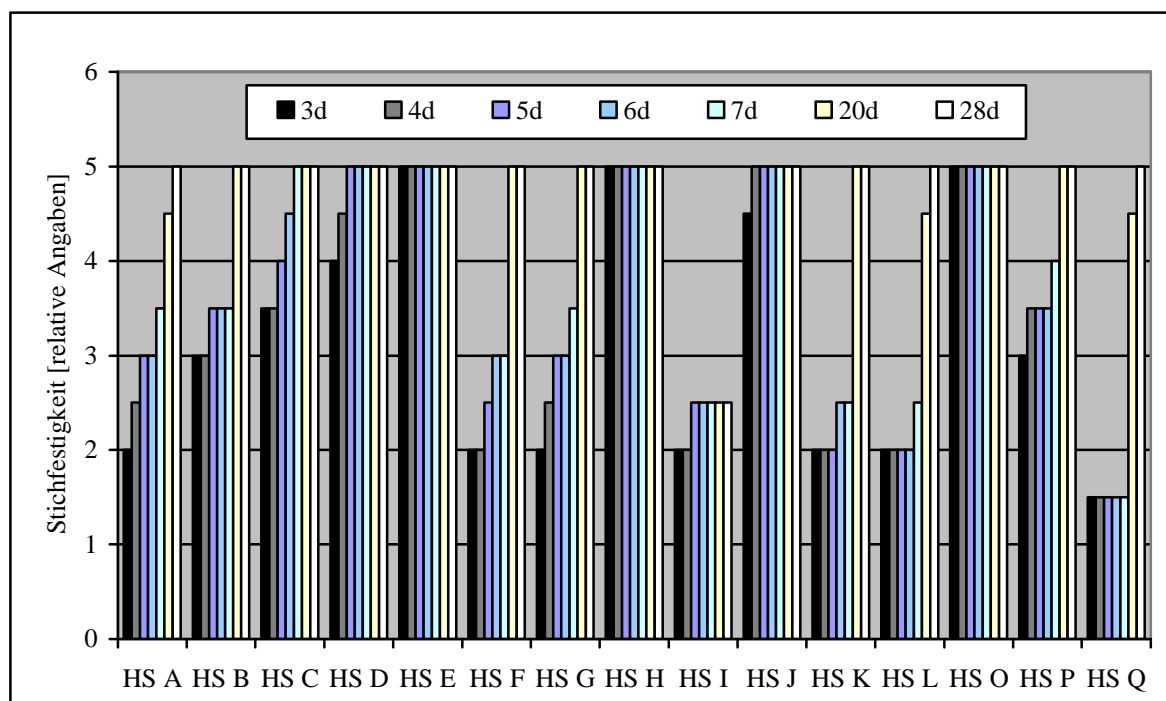


Bild 4-41: Ergebnisse der Stichfestigkeitstests an hydratisierenden Hüttensandmehlen (HS) in Wasser (SF: Stichfestigkeit; relative Angaben; Masseverhältnis Wasser/HS = 1/12; d: Tage)

4.4.2 ²⁷Al-MAS-Festkörper-NMR-spektrometrische Untersuchungen

Die wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben im Verhältnis Wasser : Hüttensand von 1 : 2 sieben Tage hydratisierten Hüttensande wurden nach Trocknung bei 40 °C ²⁷Al-MAS-Festkörper-NMR-spektrometrisch untersucht. In Gruppen zu jeweils drei Hüttensanden sind die ²⁷Al-MAS-Festkörper-NMR-Spektren der Hüttensande HS A, HS B, HS E, HS H, HS I, HS J, HS O, HS P und HS Q in den Bildern 4-42, 4-43 bzw. 4-44 dargestellt (s. auch Abschnitt 3.2.2). Die zur Orientierung eingezeichneten vertikalen Hilfslinien lassen deutlich erkennen, dass die Peaks der einzelnen Hüttensande HS A, HS B und HS E in Bild 4-42 sich nicht allein

hinsichtlich ihrer Intensität, sondern auch hinsichtlich ihrer chemischen Verschiebung unterscheiden. Außerdem sind die Schwerpunkte der Peaks für Aluminiumkerne mit tetraedrischer Umgebung $[\text{Al}(\text{T}_\text{d})]$ bei den Filterkuchen gegenüber den unhydratisierten Hüttensanden (gestrichelte Linien) zu tiefem Feld hin verschoben. Somit kommt es nicht nur zu einem teilweisen Wandel von tetraedrischer zu oktaedrischer $[\text{Al}(\text{O}_\text{h})]$ Umgebung, sondern auch die nach wie vor tetraedrisch von Sauerstoff koordinierten Aluminiumkerne erfahren (zumindest teilweise) eine Veränderung ihrer chemischen Abschirmung. Der Aufbau von Phasen mit oktaedrisch koordinierten Aluminiumkernen ist im Falle des leistungsschwachen Hüttensands HS E sehr deutlich zu erkennen, während dieser bei den leistungsstarken Hüttensanden HS A und HS B in nur geringem Ausmaß erfolgt. Hüttensand E bildet bei seiner Korrosion eine Schicht der sogenannten Hydrotalcit-ähnlichen Phase. Dabei handelt es sich um ein gemischtes Magnesium-Aluminium-Hydroxid der Zusammensetzung $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Eine Vergleichsmessung mit einem gefällten und getrockneten Magnesium-Aluminium-Hydroxid erzeugte ein starkes, breites ^{27}Al -NMR-Signal bei 5,8 ppm. Bei dem breiten Signal im ^{27}Al -NMR-Spektrum des suspendierten Hüttensandes in Bild 4-39 kann also auf die Bildung eines solchen gemischten Hydroxids zurückzuführen sein. Die Resonanzen im Bereich von ca. 13 ppm in den NMR-Spektren der Hüttensande HS A und HS B können z. B. von Ettringit (vgl. NMR-Spektren der Hochofenzemente in Abschnitt 4.5.3) herrühren, der rasterelektronenmikroskopisch bereits in den Krusten auf den Partikeloberflächen dieser Hüttensande im nicht hydratisierten Zustand (vor der Suspendierung in Wasser) zu finden ist [Was 03-1]. Obwohl eine Quantifizierung der betreffenden Aluminiumkerne aufgrund des Quadrupolmoments von ^{27}Al nicht sicher möglich ist, scheint der Aufbau von Phasen mit oktaedrisch koordiniertem Aluminium mit dem Korrosionsgrad der Hüttensande einherzugehen.

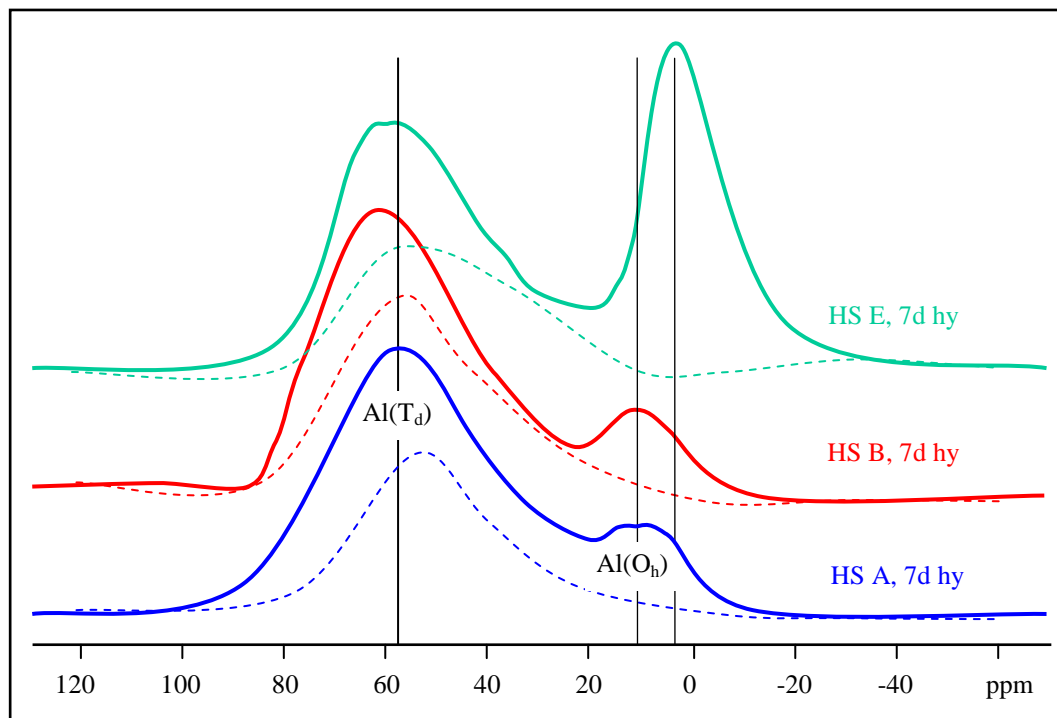


Bild 4-42: ^{27}Al HP-DEC / MAS-Festkörper-NMR-Spektrum der Hüttensande HS A, HS B und HS E nach sieben tägiger Hydratation in Wasser (gestrichelte Linien: Spektren der nicht hydratisierten Hüttensande)

Obwohl der Hochofenzement HOZ I mit dem Hüttensand HS I selbst nach siebentägiger Hydratation noch eine sehr geringe Normmörteldruckfestigkeit aufweist (s. Abschnitt 4.5.2), zeigt er wie die leistungsstarken Hüttensande HS A und HS B nur einen schwachen Aufbau von Phasen mit oktaedrisch koordiniertem Aluminium (s. Bild 4-42). Im Vergleich zu den sehr ähnlich zusammengesetzten Hüttensanden HS H und HS J besitzt HS I jedoch auch eine geringere Neigung, in wässriger Suspension Wasser zu binden. Somit spiegelt das Intensitätsmuster der NMR-Resonanzen bei ca. 6 - 8 ppm in Bild 4-43 die Korrosionsneigung der insgesamt leistungsschwachen Hüttensande HS H, HS I und HS J wider. Bei Hüttensand HS I ist auch die sehr weit zu tiefem Feld (bis ca. 120 ppm) auslaufende Flanke des $\text{Al}(\text{T}_\text{d})$ -Signals bemerkenswert. Insgesamt sind die $\text{Al}(\text{T}_\text{d})$ -Signale der Hüttensande HS H, HS I und HS J mit einem Schwerpunkt zwischen 70 und 80 ppm im Vergleich zu denen der Hüttensande HS A, HS B und HS E mit einem Resonanzschwerpunkt um 60 ppm deutlich zu tiefem Feld hin verschoben.

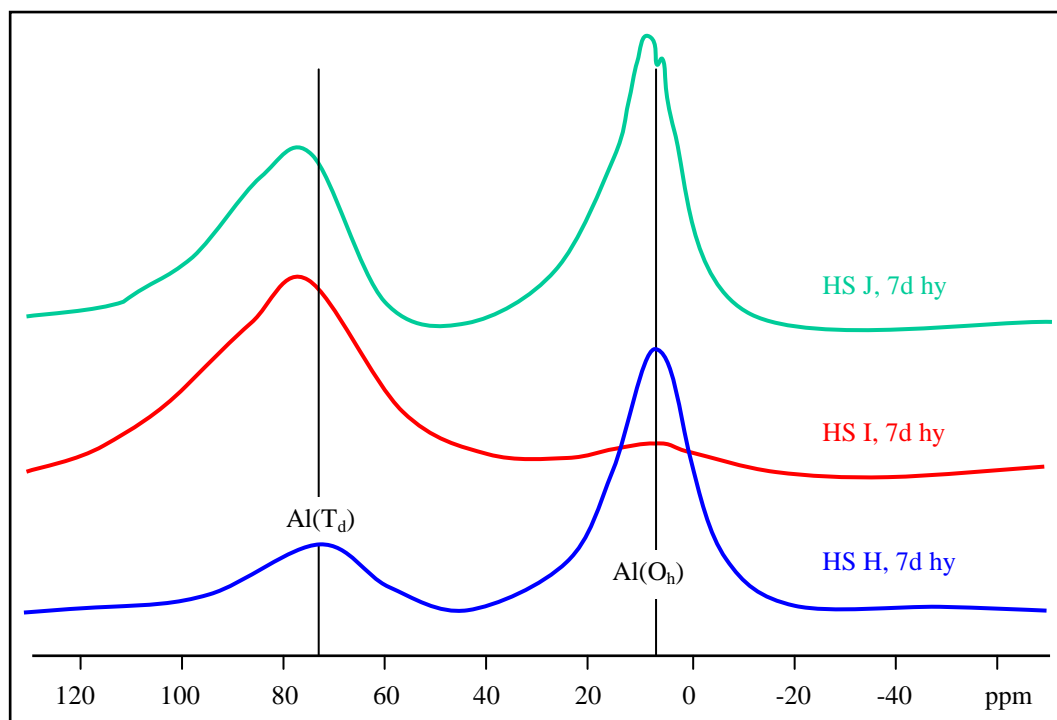


Bild 4-43: ^{27}Al HP-DEC / MAS-Festkörper-NMR-Spektrum der Hüttensande HS H, HS I und HS J nach siebentägiger Hydratation in Wasser

In der Gruppe der Hüttensande HS O, HS P und HS Q zeigt hingegen der sehr leistungsstarke Hüttensand HS O eine solche Tieffeldverschiebung und gleichzeitig auch den intensivsten $\text{Al}(\text{O}_\text{h})$ -Peak (s. Bild 4-44). Dieser Hüttensand vermag jedoch auch die größte Wassermenge in wässriger Suspension zu binden. Beim Hüttensand HS P ist diese Wasseraufnahme zwar nur wenig schwächer als bei HS O, seine $\text{Al}(\text{O}_\text{h})$ -Peakintensität entspricht jedoch der von HS Q. Gegenüber der $\text{Al}(\text{O}_\text{h})$ -Signalposition von Hüttensand HS O sind die entsprechenden Peaks der Hüttensande HS P und HS Q zu hohem bzw. tiefem Feld verschoben. Beim TiO_2 -reichen Hüttensand HS Q ist neben dem Signal bei ca. 13 ppm ein weiteres bei ca. 30 ppm zu erkennen. Dies zeigt eine komplexere Phasendifferenzierung in diesem Hüttensand bei seiner Hydratation in reinem Wasser.

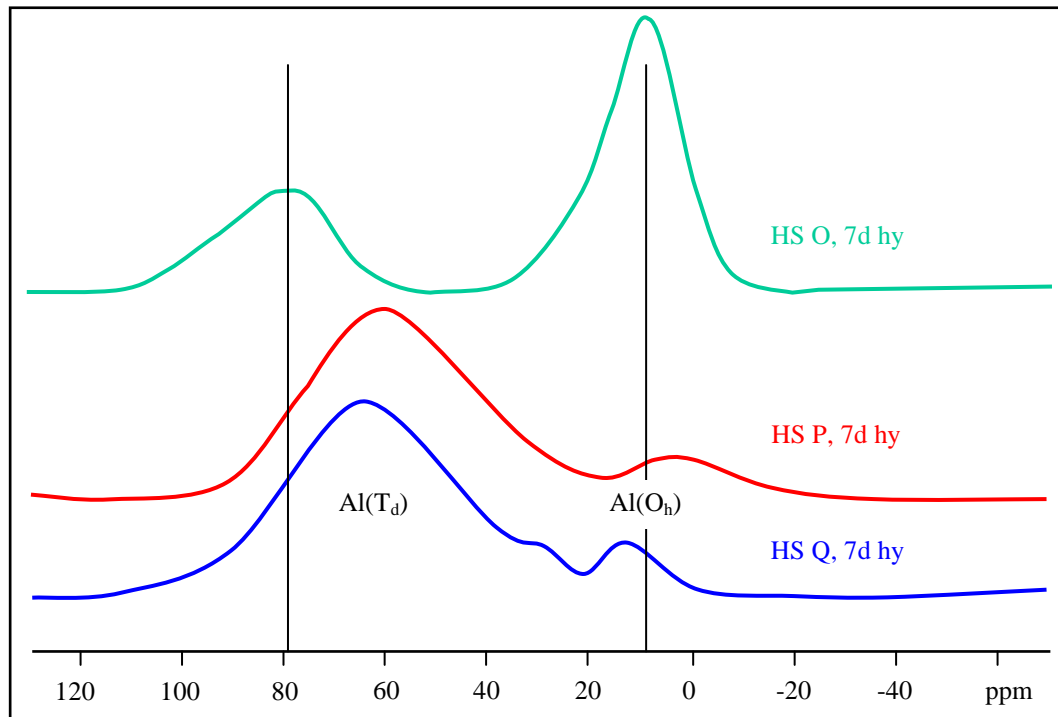


Bild 4-44: ^{27}Al HP-DEC / MAS-Festkörper-NMR-Spektrum der Hüttensande HS O, HS P und HS Q nach sieben-tägiger Hydratation in Wasser

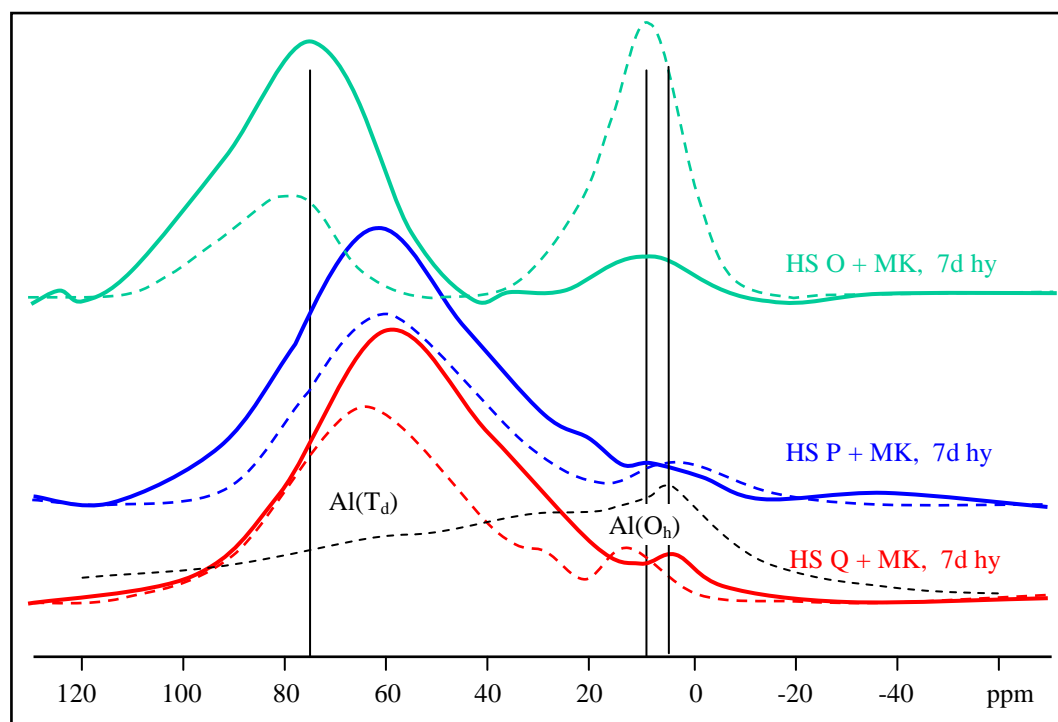


Bild 4-45: ^{27}Al HP-DEC / MAS-Festkörper-NMR-Spektrum der Hüttensande HS O, HS P und HS Q mit Metakaolin (5 M.-%) nach sieben-tägiger Hydratation (grüne, rote und blaue gestrichelte Linien: Spektren der in reinem Wasser hydratisierten Hüttensande; schwarze gestrichelte Linie: Spektrum von Metakaolin)

Die Hüttensande HS O, HS P und HS Q wurden auch in Wasser mit Metakaolin-Zusatz hydratisiert und nach Trocknung einer ^{27}Al -NMR-spektrometrischen Untersuchung unterzogen (s. Bild 4-45). Augenfälligste Änderung dabei ist die starke Verringerung der $\text{Al}(\text{O}_\text{h})$ -Peakintensität bei Hüttensand HS O durch die Metakaolin-Zugabe. Die $\text{Al}(\text{T}_\text{d})$ -Signale aller drei in Metakaolin-haltigem Wasser suspendierten Hüttensande sind gegenüber den in reinem Wasser suspendierten deutlich verbreitert und im Falle von HS O und HS Q auch zu hohem Feld verschoben. Auch die Zahl der optisch differenzierbaren $\text{Al}(\text{O}_\text{h})$ -Signale erhöht sich bei den Hüttensanden HS O und HS P, während sie sich bei HS Q verringert. Auch die chemische Verschiebung dieser Signale ändert sich teilweise. Durch die Zugabe von Metakaolin ändert sich nicht allein das Ausmaß der Hydratation. Auch die chemische Umgebung der Aluminiumkerne wird in unterschiedlicher Weise verändert. Je nach Suspensionsmedium werden also verschiedenartige Reaktionsprodukte gebildet. Wie der Vergleich mit dem ^{27}Al -NMR-Spektrum von reinem Metakaolin in Bild 4-45 zeigt, kann auch nicht umgesetztes Metakaolin im Gesamtspektrum der Metakaolin-haltigen Hüttensande enthalten sein.

4.5 Hochofenzemente

4.5.1 Eigenschaften der unhydratisierten Hochofenzemente

Wie schon im Abschnitt 4.1.4 für die reinen Hüttensande diskutiert, ist eine Triebkraft für eine chemische Reaktion der Energieinhalt der beteiligten Ausgangsstoffe. Die entsprechend Abschnitt 3.2.2 mit Weißzementklinker hergestellten Hochofenzemente (Ausnahme HOZ A) wurden deshalb wie die Hüttensande einer Lösungswärmebestimmung unterzogen (s. Tabelle 4-9).

Tabelle 4-9: Lösungswärme der Hochofenzementmischungen

HOZ	Lösungswärme [J/g]	Lösungswärme berechnet *	Differenz [J/g]
B	2538	2643	105
C	2426	2216	-210
D	2432	2198	-234
E	2438	2199	-239
F	2503	2257	-246
G	2495	2260	-235
H	2458	2229	-229
I	2470	2249	-221
J	2452	2216	-236
K	2503	2272	-231
L	2503	2276	-227
O	2510	2636	126
P	2514	2597	83
Q	2487	2586	99

* Berechnet aus der Lösungswärme des Weißzementklinkers mit Sulfatträger und der Hüttensande

Wie die graphische Darstellung der Lösungswärmen (Bild 4-46) zeigt, ist die Reihenfolge der Hochofenzemente bei Sortierung nach steigender Lösungswärme nicht identisch mit der der reinen Hüttensande (vgl. Abschnitt 4.1.4).

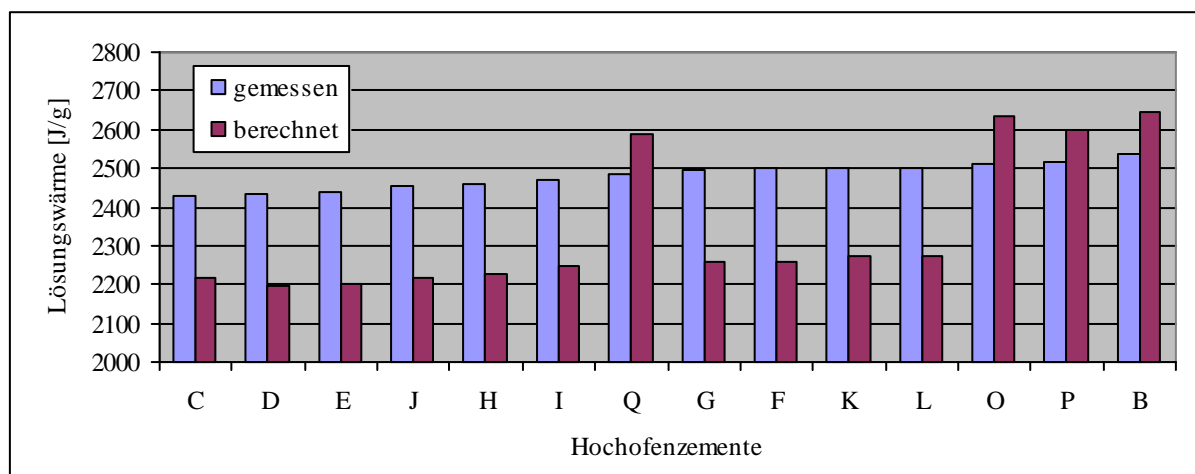


Bild 4-46: Lösungswärme der Hochofenzementmischungen (gemessen bzw. berechnet aus der Lösungswärme der Einzelkomponenten; Ordinate verkürzt)

Auch die Spanne zwischen den Lösungswärmen der Hochofenzemente ist mit ca. 110 J/g bei einem Höchstwert von 2540 J/g deutlich geringer als bei den Hüttensanden mit ca. 700 J/g bei einem Höchstwert von 2750 J/g. Die großen Differenzen zwischen den Lösungswärmen der verschiedenen Hüttensande (s. Abschnitt 4.1.4) findet sich also in den Hochofenzementen nicht entsprechend deutlich wieder, obwohl die Hochofenzemente sich ausschließlich durch die verwendeten Hüttensande unterscheiden. Wenn die Messergebnisse belastbar sind, dann muss dieser nivellierende Effekt auf Wechselwirkungen zwischen den Hüttensanden und dem Klinker und/oder dem Sulfatträger der Hochofenzemente im gelösten Zustand beruhen. Ein entsprechender Effekt zeigte sich beim Vergleich der Lösungswärme z. B. des Hüttensandes HS E nach seiner Suspendierung in reinem Wasser und Calciumsulfatlösung (s. Abschnitt 4.1.4). Die Lösungswärme des Weißzementklinkers mit Sulfatträger beträgt 2438 J/g. Wenn sich die Lösungswärme der Hochofenzemente aus der Summe der Lösungswärmen der Einzelkomponenten zusammensetzen würde, dann ergäben sich die in Tabelle 4-9 unter „Lösungswärme berechnet“ angegebenen Werte.

4.5.2 Normmörteldruckfestigkeit der untersuchten Hochofenzemente

Die Leistungsfähigkeit von Zementen wird in erster Linie anhand der Entwicklung der Druckfestigkeit der mit ihnen gebundenen Baustoffe bewertet. Für einen direkten Vergleich von Zementen hinsichtlich dieses technischen Leistungsmerkmals wird ihre Druckfestigkeit an 4 cm x 4 cm x 16 cm Normmörtelprismen nach DIN EN 196-1 (s. Kap. 3.2.2) geprüft. Die Normmörteldruckfestigkeiten von Hochofenzementen sind nach kurzen Hydratationszeiten im Allgemeinen geringer als die von Portlandzementen. Hinsichtlich ihrer Endfestigkeiten übertreffen hochofenzementgebundene Baustoffe jedoch häufig portlandzementgebundene Baustoffe. Die Normdruckfestigkeit von Hochofenzementen wird durch den hohen Hüttensandanteil entscheidend mitbestimmt. Die im Vergleich zu Portlandzementklinker geringere chemische Reaktivität von Hüttensanden wird deshalb als Ursache für die geringen Frühfestigkeiten von Hochofenzementen betrachtet. Wie von [Was 03-1] gezeigt werden konnte, ist jedoch die Normmörteldruckfestigkeit von Hochofenzementen dann besonders hoch, wenn der enthaltene Hüttensand - gemessen an seiner Neigung, mit Wasser zu reagieren - eher reaktionsträge ist. In Tabelle 4-12 sind die Normmörteldruckfestigkeiten aller in dieser Arbeit untersuchten Hochofenzemente enthalten.

Für die Herstellung der Hochofenzemente wurde ein Weißzementklinker verwendet (s. Abschnitt 3.1.2). Der Grund dafür war, dass ein Weißzementklinker sehr wenig Eisen enthält und somit NMR-spektroskopische Untersuchungen an den Hochofenzementen möglich waren. Da aber nicht nur der Hüttensand, sondern auch der Klinker einen Einfluss auf die Normmörteldruckfestigkeit von Hochofenzementen hat (s. Abschnitt 2.3), wurden einige Hüttensande auch mit zwei Grauklinkern (KL A und KL S) zu Hochofenzementen verarbeitet. Damit sollte sichergestellt werden, dass sich Hochofenzemente mit Weißzementklinkern nicht prinzipiell anders verhalten. Die verwendeten Klinker unterscheiden sich hinsichtlich ihres Klinkerphasenbestandes (s. Tabelle 4-10).

Tabelle 4-10: Klinkerphasenbestand des Weißzementklinker (KL W) und der beiden Grauklinker (KL A und KL S) nach Bogue

	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	C_2F
KL W	72,51	11,27	13,08	0,88	0
KL A	66,27	13,31	0	17,4	0,48
KL S	68,35	8,01	9,64	9,49	0

Aus diesen Klinkern wurden nicht nur Hochfenzemente, sondern auch drei Portlandzemente (PZ W, PZ A und PZ S) hergestellt, um deren Normmörteldruckfestigkeit zu vergleichen. Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung sind in Tabelle 4-11 zusammengefasst und in Bild 4-44 visualisiert.

Tabelle 4-11: Normmörteldruckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 der Portlandzemente PZ W, PZ A und PZ S nach 2-, 7- und 28-tägiger Hydratation (Angaben in MPa)

	2d	7d	28d
PZ W	29,1	41,8	52,9
PZ A	25,5	42,7	59,6
PZ S	30,7	43,3	52,1

Die Festigkeitsentwicklung des Weißzements PZ W ist prinzipiell mit der der beiden Grauzemente vergleichbar. Die Frühfestigkeit der Portlandzemente scheint entsprechend den Erfahrungen aus der Praxis durch einen hohen C_3A -Gehalt des Klinkers positiv beeinflusst zu werden [Sta 98].

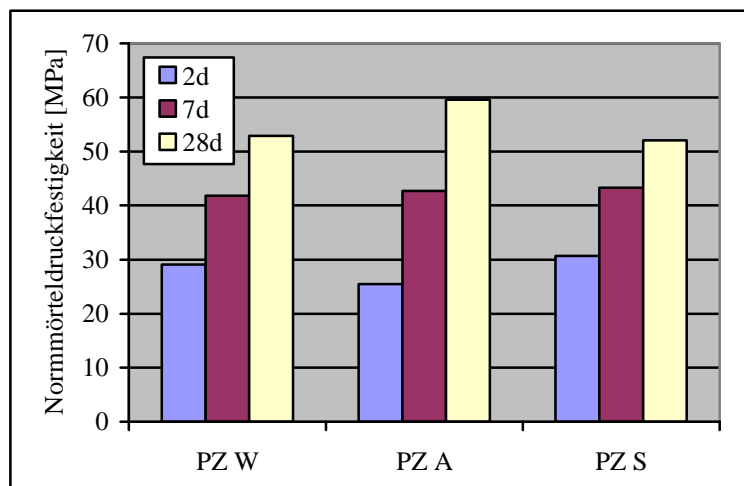


Bild 4-47: Normmörteldruckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 der Portlandzemente PZ W, PZ A und PZ S nach 2-, 7- und 28-tägiger Hydratation

Die Normmörteldruckfestigkeiten der aus den drei Klinkern hergestellten Hochfenzemente (s. Abschnitt 3.2.2) sind in Tabelle 4-12 zusammengefasst.

Abgesehen vom etwas geringeren Festigkeitsniveau der Hochfenzemente mit KL W werden die Unterschiede in den Normmörteldruckfestigkeiten der Hochfenzemente mit gleichem Klinker im Wesentlichen durch die Hüttensande bestimmt (Bild 4-48). Das Muster hoher und

geringer Festigkeiten nach 2 und 7 Tagen ist sehr ähnlich. Nur bei den Hochofenzementen HOZ K und HOZ L mit den Hüttensanden HS K und HS L und den Klinkern KL A und KL S sind die 28-Tage-Festigkeiten höher als bei den entsprechenden Hochofenzementen mit Klinker KL W. Für die Untersuchung des Einflusses der Hüttensande auf die Normmörtelfrühfestigkeit von Hochofenzementen ist also der Klinker KL W ebenso gut geeignet wie ein Grauklinker.

Tabelle 4-12: Normmörteldruckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 der Hochofenzemente mit den Klinkern KL W, KL A und KL S nach 2-, 7- und 28-tägiger Hydratation (Angaben in MPa; Angaben in Klammern: Werte von Wiederholungsmessungen nach mehreren Jahren, da dieser Hüttensand mit der Zeit weniger Wasser ad- bzw. absorbierte (vgl. Abschnitt 4.3.1))

	KL W			KL A			KL S		
	2d	7d	28d	2d	7d	28d	2d	7d	28d
HOZ A	15,2	29,2	41,4						
HOZ B	15,3	27,5 (33,0)	38,4 (44,5)						
HOZ C	5,3	18,2	30,5						
HOZ D	4,8	18,0	30,1						
HOZ E	3,8	14,1	26,6						
HOZ F	6,6	25,1	39,0	8,2	26,5	48,8	9,2	27,4	50,1
HOZ G	9,1	24,7	39,4	8,1	28,1	45,5	10,1	28,4	48,3
HOZ H	7,5	23,1	33,8						
HOZ I	9,1	14,5	35,3						
HOZ J	5,7	20,4	32,6						
HOZ K	12,0	28,5	39,5	12,0	31,7	54,1	12,4	33,8	53,1
HOZ L	12,9	29,7	40,2	12,2	33,5	54,3	11,9	35,1	54,4
HOZ O	15,6	31,8	42,1	14,3	35,9	52,8	15,9	36,5	52,1
HOZ P	7,7	24,7	37,2	8,6	26,6	44,0	9,7	27,7	45,0
HOZ Q	4,4	18,9	35,7	6,8	21,5	42,4	7,7	21,9	43,1

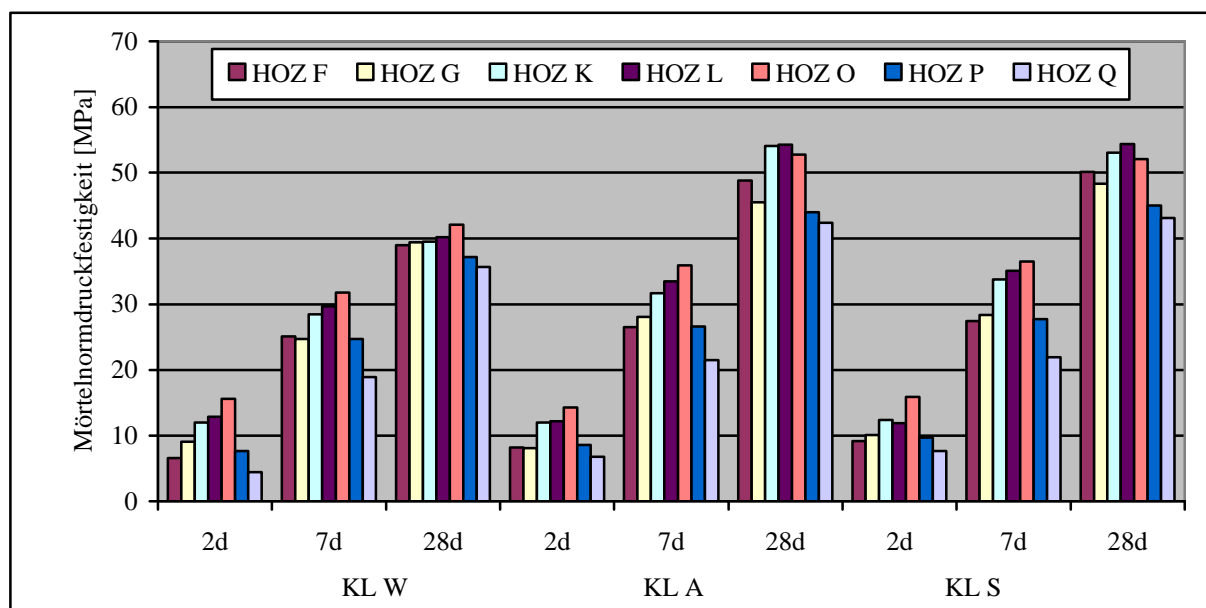


Bild 4-48: Normmörteldruckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 der Hochofenzemente mit den Klinkern KL W, KL A und KL S nach 2-, 7- und 28-tägiger Hydratation

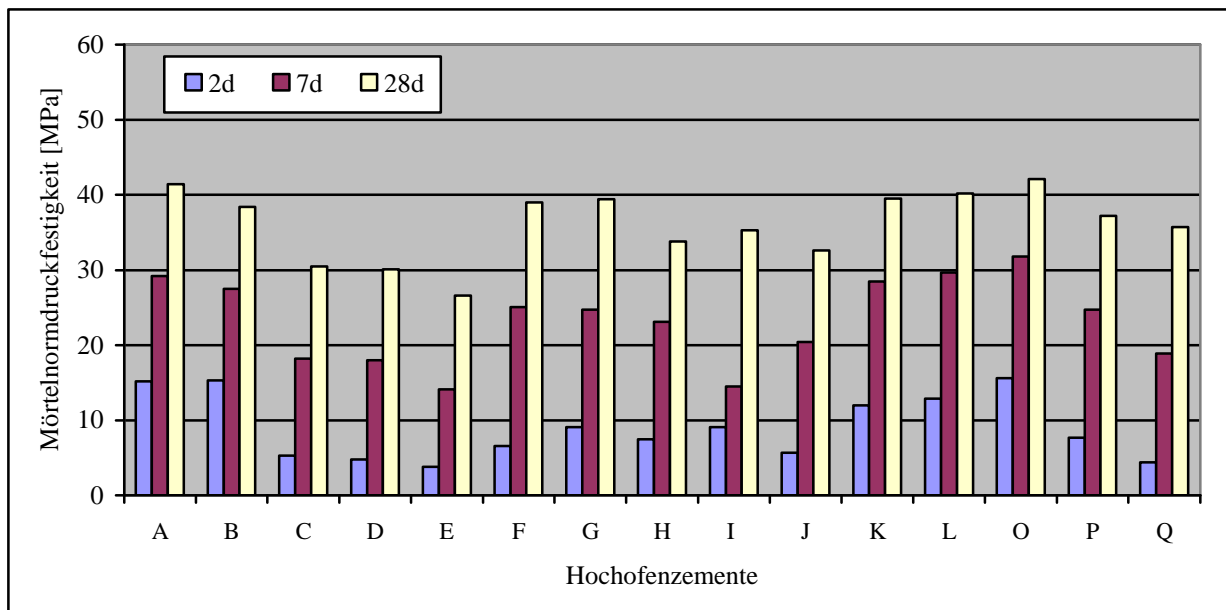


Bild 4-49: Normmörteldruckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 der Hochofenzemente mit den Klinker KL W nach 2-, 7- und 28-tägiger Hydratation

Die mit dem Weißzementklinker KL W hergestellten Hochofenzemente zeigen sehr unterschiedliche Normmörteldruckfestigkeiten (Bild 4-49). Nicht nur die Frühfestigkeiten, sondern auch die Endfestigkeiten und der Festigkeitsverlauf der Zemente mit den verschiedenen Hüttensanden unterscheiden sich teilweise deutlich. Die Diskussion der Normdruckfestigkeiten und in Verbindung mit den chemisch-mineralogischen Untersuchungsergebnissen erfolgt in Abschnitt 5.

Bei der Suspendierung von Hüttensanden in wässrigen Lösungen und Suspensionen konnte gezeigt werden, dass durch Zusatz von Aluminium-haltigen Additiven eine Verringerung der Korrosion möglich ist. Da Wassing [Was 03-1] in eben dieser Korrosion eine Ursache für verminderte Frühfestigkeiten erkannte, liegt der Gedanke nahe, mit Hilfe von Aluminium-haltigen Additiven auch die Frühfestigkeit von Hochofenzementen zu verbessern. Deshalb wurden den Hochofenzementen HOZ C, HOZ D, HOZ E, HOZ O, HOZ P und HOZ Q reaktive Aluminate (Metakaolin (MK), Calciumaluminatzement (CA)) sowie Aluminiumhydroxid (AH) zugemischt und ihre Normmörteldruckfestigkeit geprüft (Tabelle 4-13). Die Dosierung der Additive im Gemisch Hochofenzement/Additiv betrug für MK und CA jeweils 5 M.-% und für AH 3 M.-%. AH wurde schwächer dosiert, weil sein Aluminiumgehalt höher ist (s. Tabelle 3-3 in Abschnitt 3.1.2). Als Inert-Additiv wurde den Hochofenzementen 5 M.-% Kalksteinmehl (KS) zugemischt, um den Einfluss der Verringerung des Hochofenzementanteils im Normmörtel durch die Additivzugabe auf dessen Festigkeitsentwicklung zu prüfen.

Die Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen an den Hochofenzementen mit Metakaolin zeigen tatsächlich einen Festigkeitszuwachs insbesondere der Zemente, die mit leistungsschwachen Hüttensanden hergestellt wurden. Den Hochofenzementen HOZ O, HOZ P und HOZ Q wurde auch Aluminiumhydroxid zugemischt. In allen drei Fällen ist kein Einfluss auf die Festigkeit ihrer Normmörtel erkennbar. Hochofenzement HOZ Q reagiert auf

Calciumaluminat ähnlich wie auf Metakaolin. Der Hochofenzement HOZ O mit dem leistungsstarken Hüttensand HS O reagiert hingegen kaum auf die Additive.

Tabelle 4-13: Normmörteldruckfestigkeiten der Hochofenzemente mit Additiven Kalksteinmehl (KS), Metakaolin (MK), Aluminiumhydroxid (AH) und Calciumaluminatzement (CA) nach 2-, 7- und 28-tägiger Hydratation (Angaben in MPa)

	KS			MK			AH			CA		
	2d	7d	28d	2d	7d	28d	2d	7d	28d	2d	7d	28d
HOZ C	5,7	20,0	33,5	9,7	26,7	34,7						
HOZ D	4,9	19,7	29,4	8,4	25,5	34,3						
HOZ E	3,8	15,3	29,1	6,2	27,3	35,2						
HOZ O	16,4	31,5	42,5	17,9	33,2	40,0	16,4	31,1	41,7			
HOZ P	6,8	22,0	34,9	10,8	26,6	34,8	8,0	22,8	34,9			
HOZ Q	4,3	18,6	36,0	8,4	24,2	32,4	4,5	18,3	34,9	8,5	22,3	36,5

Am Beispiel von Hochofenzement HOZ Q sind in den Bildern 4-50 bis 4-53 die Normmörtelprismen nach der Druckfestigkeitsprüfung abgebildet.



Bild 4-50: Normmörtelprisma des HOZ Q nach der Festigkeitsprüfung



Bild 4-51: Normmörtelprisma des HOZ Q mit MK-Zusatz nach der Festigkeitsprüfung



Bild 4-52: Normmörtelprisma des HOZ Q mit CA-Zusatz nach der Festigkeitsprüfung



Bild 4-53: Normmörtelprisma des HOZ Q mit AH-Zusatz nach der Festigkeitsprüfung

Im Falle der Prüfprismen mit Metakaolin- und Calciumaluminat-haltigem Zement sind die etwa in der Mitte jeder Prismenhälfte zu erkennenden druckbelasteten Partien äußerlich kaum zerstört. Bei den Prismen mit Aluminiumhydroxid-haltigem und additivfreiem Zement sind diese Partien jedoch stark zerstört. Die Außenseiten des druckbelasteten Würfelements in den Prismenhälften sind abgesprengt und hinterlassen ein „tailliertes“ Bruchstück (Bild 4-54).



Bild 4-54: „Tailliertes“ Bruchstück des bei der Druckfestigkeitsprüfung druckbelasteten Würfelements von Normmörtelprismen

Bei den Versuchen zum Hydratations- und Bindevermögen der reinen Hüttensande (s. Abschnitt 4.4.1) zeigten die ansonsten sehr unterschiedlichen Hüttensande HS E und HS O ein unerwartet gleichartiges Verhalten. Obwohl Hüttensand HS O als Zementbestandteil hinsichtlich der Festigkeitsentwicklung der entsprechenden Hochofenzemente zu den leistungstärksten zählt und Hüttensand HS E der leistungsschwächste von allen untersuchten Hüttensanden ist, zeigten beide Hüttensande eine sehr gute Verfestigungsneigung, wenn sie allein mit Wasser im Verhältnis 2 zu 1 gemischt wurden. Deshalb wurden diese beiden Hüttensande auch allein, d. h. ohne Klinker oder einen sonstigen weiteren Bestandteil, als Bindemittel in einem Normmörtel nach DIN EN 196-1 eingesetzt. Die mit diesem reinen Hüttensandmörtel hergestellten Normmörtelprismen wurden auf ihre Druckfestigkeit geprüft. Nach 2-tägiger Hydratation waren die Prismen noch zu weich für eine Druckfestigkeitsbestimmung, aber nach 7 Tagen konnten Druckfestigkeitswerte ermittelt werden (s. Tabelle 4-14). Die Druckfestigkeit der mit dem leistungsstarken Hüttensand HS O hergestellten Prismen waren zu dieser Zeit mit ca. 1 MPa noch sehr gering. Zur gleichen Zeit besaßen die Prismen mit Hüttensand HS E bereits eine Druckfestigkeit von 8,3 MPa. Nach 28 Tagen Hydratation näherte sich die Druckfestigkeit des Mörtels mit HS O (20,6 MPa) der des Mörtels mit HS E (22,7 MPa) an.

Tabelle 4-14: Druckfestigkeit nach DIN EN 196-1 von Normmörteln mit reinen Hüttensanden (HS) nach 2-, 7- und 28-tägiger Hydratation (Angaben in MPa)

	2d	7d	28d
HS E	< 1,0	8,3	22,7
HS O	< 1,0	≤ 1,0	20,6

Die Bilder 4-55 - 4-58 der rein hüttensandgebundenen Mörtelprismen nach der Festigkeitsbestimmung unterstreichen eindrucksvoll das Bindevermögen insbesondere des Hüttensandes HS E.



Bild 4-55: Mörtelprisma mit HS E im Alter von 7 Tagen nach der Festigkeitsprüfung



Bild 4-56: Mörtelprisma mit HS O im Alter von 7 Tagen nach der Festigkeitsprüfung



Bild 4-57: Mörtelprisma mit HS E im Alter von 28 Tagen nach der Festigkeitsprüfung

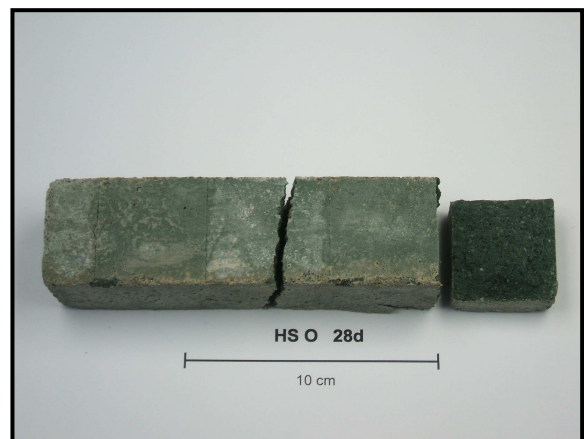


Bild 4-58: Mörtelprisma mit HS O im Alter von 28 Tagen nach der Festigkeitsprüfung

Die Tabellen 4-15 bis 4-18 geben die Standardabweichungen der Prüfprismen wieder.

Tabelle 4-15: Standardabweichungen der Portlandzemente

	2d	7d	28d
PZ W	0,04	0,66	0,71
PZ A	0,18	0,13	0,27
PZ S	0,40	0,27	0,27

Tabelle 4-16: Standardabweichungen der Hochofenzemente

	KL W			KL A			KL S		
	2d	7d	28d	2d	7d	28d	2d	7d	28d
HOZ A	0,13	0,30	0,50						
HOZ B	0,23	0,50	0,75						
HOZ C	0,05	0,22	0,06						
HOZ D	0,07	0,46	0,44						
HOZ E	0,06	0,13	0,31						
HOZ F	0,09	0,27	0,36	0,00	0,13	0,66	0,00	0,09	0,31
HOZ G	0,13	0,17	0,45	0,00	0,35	0,13	0,18	0,18	0,00
HOZ H	0,05	0,28	0,13						
HOZ I	0,13	0,14	0,46						
HOZ J	0,10	0,13	0,52						
HOZ K	0,13	0,09	0,31	0,13	0,04	0,71	0,32	0,04	0,49
HOZ L	0,08	0,49	0,31	0,00	0,22	0,66	0,04	0,27	0,62
HOZ O	0,18	0,36	0,36	0,09	0,49	0,27	0,13	0,13	0,22
HOZ P	0,20	0,23	0,44	0,09	0,00	1,10	0,04	0,27	0,84
HOZ Q	0,05	0,22	0,50	0,09	0,35	0,13	0,04	0,00	0,04

Tabelle 4-17: Standardabweichungen der Hochofenzemente mit Additiven

	KS			MK			AH			CA		
	2d	7d	28d	2d	7d	28d	2d	7d	28d	2d	7d	28d
HOZ C	0,18	0,08	0,52	0,22	0,27	0,35						
HOZ D	0,09	0,36	0,13	0,00	0,62	0,04						
HOZ E	0,18	0,13	0,04	0,09	0,22	0,49						
HOZ O	0,22	0,40	0,27	0,44	0,27	0,27	0,18	0,09	0,40			
HOZ P	0,35	0,32	0,62	0,00	0,13	0,18	0,09	0,09	0,40			
HOZ Q	0,22	0,27	0,10	0,00	0,22	0,09	0,09	0,09	0,00	0,13	0,04	0,49

Tabelle 4-18: Standardabweichungen der Hüttensande

	2d	7d	28d
HS E	n.b.	0,11	0,35
HS O	n.b.	0,09	0,04

4.5.3 ²⁷Al-MAS-Festkörper-NMR-spektrometrische Untersuchungen

Für ²⁷Al-MAS-Festkörper-NMR-spektrometrische Untersuchungen wurden mit den Hochofenzementen HOZ O, HOZ P und HOZ Q sowohl mit als auch ohne Zusatz von 5 M.-% Metakaolin Zementsteine mit einem Wasser/Zement-Wert von 0,5 hergestellt. Die Hydratation der Hochofenzemente wurde nach sieben Tagen gestoppt (s. Abschnitt 3.2.1). In

den Bildern 4-59 bis 4-61 sind die ^{27}Al -MAS-Festkörper-NMR-Spektren dieser Hochofenzementsteine dargestellt.

Wie bereits bei den reinen Hüttensanden beobachtet, scheint sich bei Hochofenzement HOZ O die Zugabe von Metakaolin nicht korrosionshemmend auszuwirken (vgl. Abschnitt 4.3). In Bild 4-59 ist neben den ^{27}Al -NMR-Spektren der Hochofenzemente mit und ohne Metakaolin auch das des reinen Hüttensandes nach Suspensionierung in Wasser gestrichelt eingezeichnet. Während sich die tetraedrisch koordinierten Aluminiumkerne (Al_{Td}) des reinen Hüttensandes im Spektrum des Hochofenzements nicht abzeichnen, kann die Schulter bei ca. 8 ppm in den starken Al_{Oh} -Resonanzen des Hochofenzements HOZ O auf die Al_{Oh} -Resonanzen des unabhängig reagierenden Hüttensandes zurückzuführen sein.

Die schwache Al_{Oh} -Resonanz bei ca. 5 ppm im NMR-Spektrum des 7 Tage hydratisierten Hochofenzements HOZ P ohne Metakaolin (s. Bild 4-60) ist in der entsprechenden Metakaolin-haltigen Probe nicht mehr ausgeprägt. Ansonsten sind die Spektren des HOZ P ohne und mit Metakaolin sehr ähnlich.

Bei Hochofenzement HOZ Q hingegen sind die Spektren ohne und mit Metakaolin auf den ersten Blick identisch (vgl. Bild 4-61). Das wahrscheinlich auf Ettringit zurückführbare Signal bei ca. 13 ppm ist in der Metakaolin-freien Probe lediglich etwas breiter. Im hydratisierenden Hochofenzement HOZ Q scheint im Gegensatz zum Hüttensand das Metakaolin besser umgesetzt zu werden. Ein prägender Einfluss des enthaltenen Hüttensandes HS Q ist nicht erkennbar.

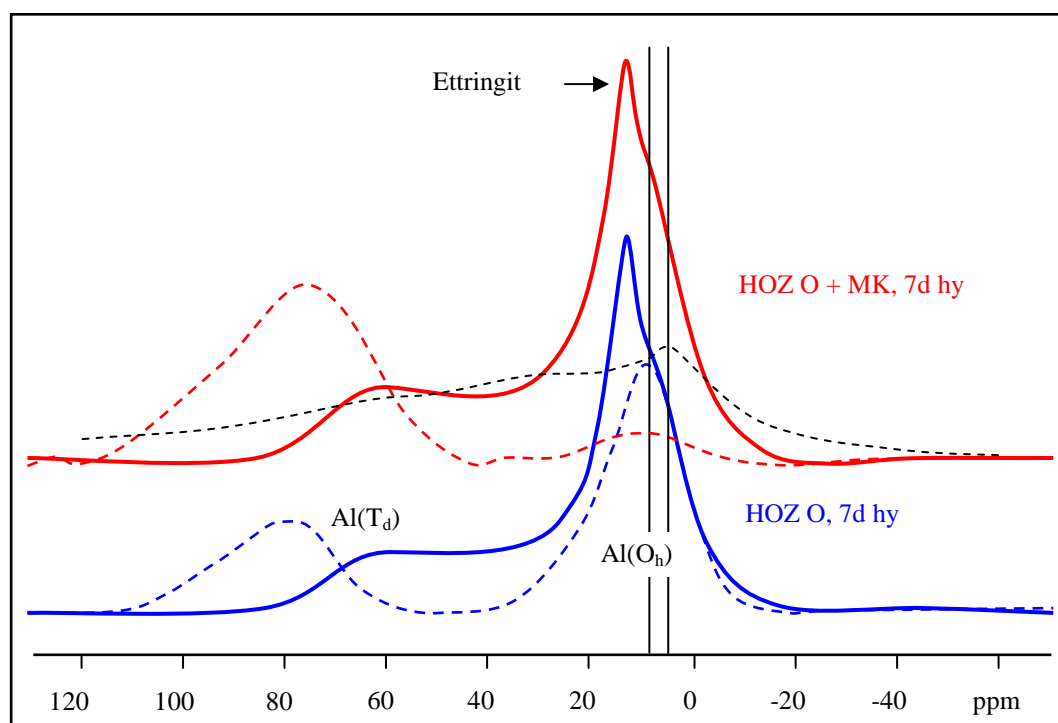


Bild 4-59: ^{27}Al HP-DEC / MAS-Festkörper-NMR-Spektrum des Hochofenzements HOZ O mit und ohne Metakaolin (MK; 3 M.-%) nach siebentägiger Hydratation (gestrichelte Linien: Spektren des 7 Tage in reinem Wasser (blau), Metakaolin-haltigem Wasser (rot) hydratisierten Hüttensandes HS O sowie von reinem Metakaolin (schwarz))

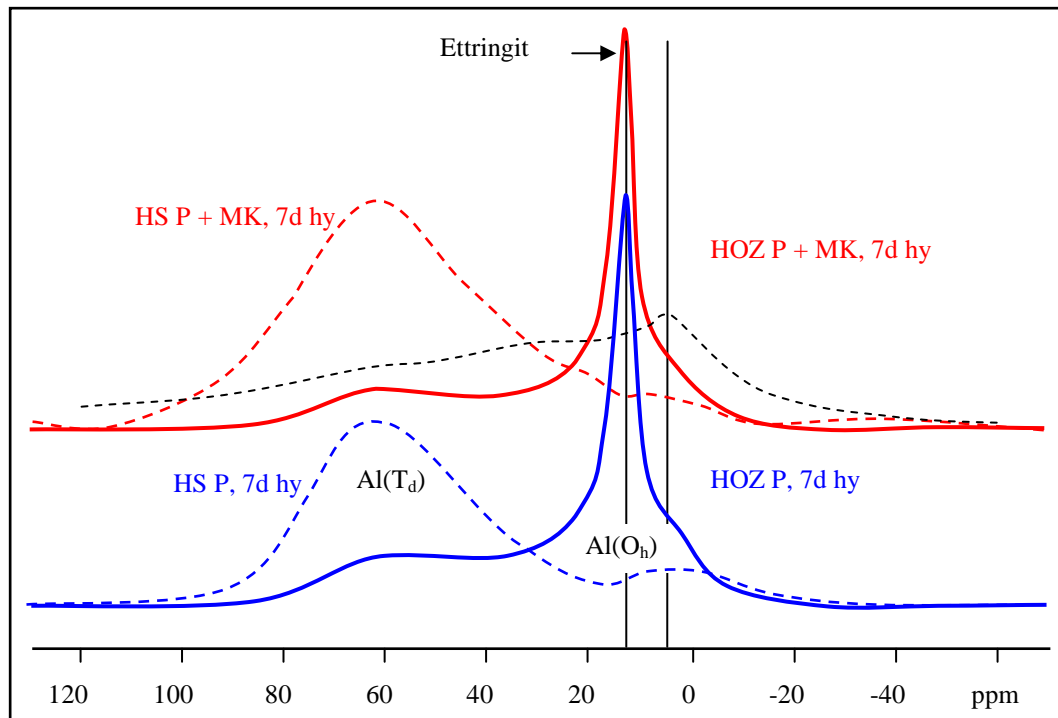


Bild 4-60: ^{27}Al HP-DEC / MAS-Festkörper-NMR-Spektrum des Hochofenzements HOZ P mit und ohne Metakaolin (MK; 3 M.-%) nach siebentägiger Hydratation (gestrichelte Linien: Spektren des 7 Tage in reinem Wasser (blau), Metakaolin-haltigem Wasser (rot) hydratisierten Hüttensandes HS P sowie von reinem Metakaolin (schwarz))

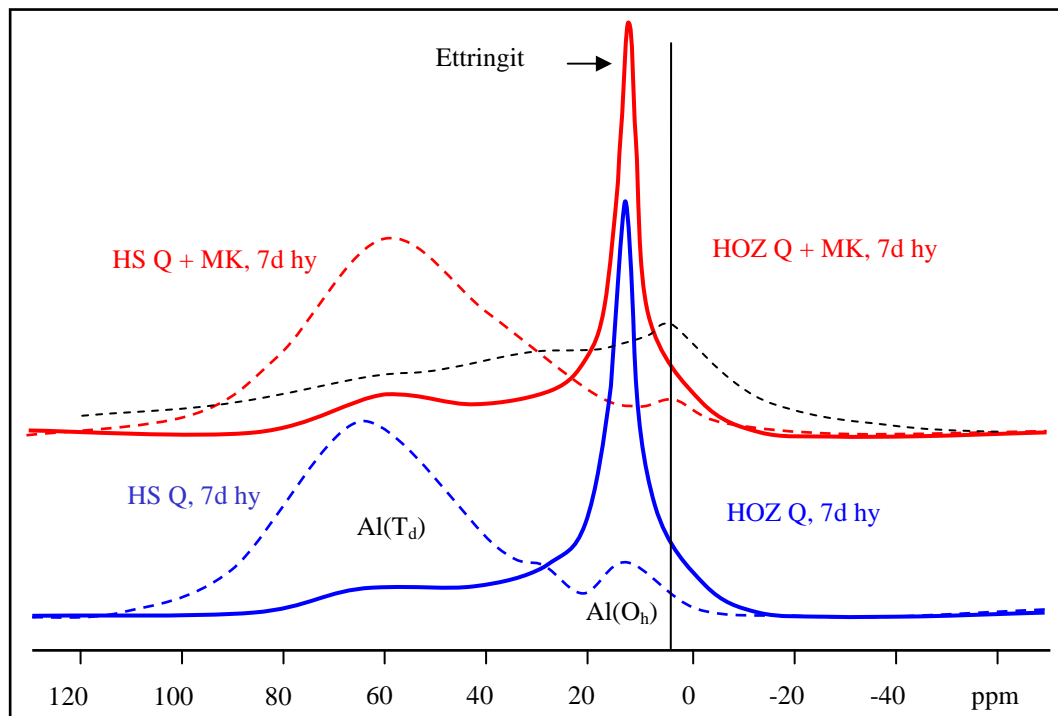


Bild 4-61: ^{27}Al HP-DEC / MAS-Festkörper-NMR-Spektrum des Hochofenzements HOZ Q mit und ohne Metakaolin (MK; 3 M.-%) nach siebentägiger Hydratation (gestrichelte Linien: Spektren des 7 Tage in reinem Wasser (blau), Metakaolin-haltigem Wasser (rot) hydratisierten Hüttensandes HS Q sowie von reinem Metakaolin (schwarz))

4.5.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von Hochofenzementsteinen

Die aus den Hochofenzementen mit einem Wasser/Zement-Wert von 0,5 hergestellten Zementsteine wurden auf zwei unterschiedliche Weisen für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen vorbereitet. Zum einen wurden sie in Epoxidharz eingebettet und angeschliffen, zum anderen wurden die erhärteten Zementstein-Zylinder (s. Abschnitt 3.2.1) durch Zugbelastung gebrochen und die dabei entstandenen Bruchflächen direkt untersucht. Die Anschliffpräparation hat im Verlaufe der Untersuchungen immer wieder Anlass zu der Frage gegeben, inwieweit die zu untersuchenden Proben dadurch verändert werden (vgl. Abschnitt 4.3.2). Aus diesem Grunde wird an dieser Stelle auf die systematische Darstellung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen aller Hochofenzementsteinproben verzichtet. In Abschnitt 5 werden diese Aufnahmen dort abgebildet, wo sie für die Diskussion der Ergebnisse benötigt werden.

5 Diskussion

5.1 Die Bedeutung des Silikats in Hüttensanden für die Frühfestigkeit von Hochofenzementmörteln und -betonen

5.1.1 Einleitung

Die bei der Roheisenherstellung eingesetzte Energie wird in erheblichem Maße für die Verflüssigung der Hochofenschlacke verwendet. Bei langsamem Erkalten der Schlacke wird ein großer Teil der Energie an die Umgebung abgegeben. Auch in Folge der Kristallisation der chemischen Schlackenbestandteile wird Energie freigesetzt. Wird hingegen die Kristallisation der Schlacke durch schnelles Abkühlen in Wasser verhindert, verbleibt diese Kristallisationsenergie in der dann glasigen Schlacke, dem Hüttensand. Neben dem – im Vergleich zur langsam erkalteten Stückschlacke – erhöhten Energiegehalt des Hüttensandes müssen für die Verwendbarkeit von Hüttensand als Zementhauptbestandteil weitere Voraussetzungen erfüllt sein. Diese wurden vor allem aus den praktischen Erfahrungen bei der Hochofenzementherstellung und –anwendung abgeleitet. Danach ist eine ausreichend hohe Basizität die wesentlichste Eigenschaft, die ein Hüttensand neben einem ausreichend hohen glasigen Materialanteil besitzen muss. Für die Basizität wurden im Verlaufe des vergangenen Jahrhunderts unterschiedliche Formeln mit den Masseanteilen der chemischen Hüttensandbestandteile aufgestellt [Kei 63; Ehr 08-2]. Greifbarste Schlussfolgerung aus all diesen Versuchen, die Eignung eines Hüttensandes als Zementhauptbestandteil aus seiner chemischen Zusammensetzung abzuleiten, ist: Ein Hüttensand darf nicht mehr SiO_2 enthalten, als durch andere, vornehmlich basische Hüttensandbestandteile aufgewogen wird. Ein Hüttensand darf also keinen Überschuss an Silikat aufweisen, oder umgangssprachlich: Er darf nicht „sauer“ sein.

In bisherigen Forschungsarbeiten wurde fast ausschließlich angenommen, dass zwischen der Festigkeitsentwicklung hochofenzementgebundener Baustoffe und der chemischen Reaktivität der enthaltenen Hüttensande ein linearer Zusammenhang besteht. Die Entwicklung der Normmörteldruckfestigkeit geht einher mit der Bildung von Calciumsilikathydraten (CSH) im Verlauf der Hydratation. Bei Hochofenzementen wird angenommen, dass Hüttensande je nach Zusammensetzung unterschiedlich schnell zum Aufbau von CSH-Phasen und auf diese Weise zu einer unterschiedlichen Festigkeitsentwicklung beitragen. Vor allem im Vergleich zu Portlandzementklinker wird Hüttensand ganz allgemein als reaktionsträge (latent-hydraulisch) betrachtet. Deshalb zielen Versuche, insbesondere die Frühfestigkeiten von Hochofenzementen zu verbessern, auf eine chemische Anregung des Hüttensandes ab. So ist in der Praxis von „sulfatischer“ bzw. „alkalischer Anregung“ die Rede [Dut 90; Kei 63; Roy 92; Shi 03]. Bei diesem gedanklichen Ansatz bleibt allerdings unbeachtet, dass nicht nur die für die Bildung von Calciumsilikathydraten benötigten Calcium- und Siliziumverbindungen der Hüttensande mit Wasser reagieren. Die Praxiserfahrungen weisen vielmehr auf eine erhebliche Beteiligung auch anderer chemischer Bestandteile der Hüttensande an der Festigkeitsentwicklung hochofenzementgebundener Baustoffe hin. So sind der positive Einfluss eines erhöhten

Aluminiumgehaltes und der negative Einfluss eines erhöhten Titandioxidgehaltes auf die Frühfestigkeit bereits seit langer Zeit bekannt. Diese Bestandteile können sowohl die Kinetik der Hüttensandhydratation beeinflussen als auch den Aufbau und die Struktur des Zementsteingefüges prägen. Deshalb stellt sich insbesondere für die Hydratation von Hochofenzementen und Portlandzementen die Frage nach der Vergleichbarkeit der gebildeten Zementsteingefüge. Ein auffälliger Unterschied ist z. B. die oft höhere Dichte von Hochofenzementstein.

In jüngeren Forschungsarbeiten des Forschungsinstituts der Zementindustrie konnte gezeigt werden, dass die chemische Reaktivität eines Hüttensandes keineswegs seiner Leistungsfähigkeit im Hochofenzement im Hinblick auf die Festigkeitsentwicklung entspricht [Was 03-1]. Vielmehr tragen nicht die chemisch reaktiven, sondern die in wässrigem Milieu langsamer reagierenden, korrosionsbeständigen Hüttensande als Zementhauptbestandteil zu hohen Normmörteldruckfestigkeiten bei. Ein hoher Umsetzungsgrad, d. h. eine hohe chemische Reaktivität des Hüttensandes, führt hingegen eher zu einer geringen Druckfestigkeit. Die Schlussfolgerung daraus ist: Die chemische Reaktion von Hüttensanden mit Wasser führt zu Reaktionsprodukten, die die Druckbelastbarkeit eines Normmörtelprismas vor allem nach kurzen Hydratationszeiten verringern. Wie die Zusammenhänge zwischen chemisch-mineralogischen und physikalischen Größen dabei aussehen, wurde bislang in der Literatur nicht beschrieben. Nachfolgend werden die Ergebnisse der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen und deren Verknüpfung mit früheren Erkenntnissen [Was 03-1] vorgestellt, die die Rolle des Silikats in Hüttensanden für die hydraulische Verfestigung von hochofenzementgebundenen Baustoffen beleuchten.

5.1.2 Ergebnisse und Diskussion

In technischen Gläsern wird die korrosionshemmende Wirkung von Aluminium auf die Bildung von Alumosilikathydraten zurückgeführt [Hen 78]. Diese Alumosilikathydrate weisen sehr dichte, mehrdimensional vernetzte Strukturen auf [Jas 93] und stellen eine Diffusionsbarriere dar. Der weitere Zutritt von Wasser zum unhydratisierten Glaskörper wird dadurch erschwert. Die Folge ist eine verringerte Glaskorrosion. Nach [Hen 78] werden fünf Typen von Glaskorrosion diskutiert (s. Bild 2-7 in Abschnitt 2.3). Wie bereits früher gezeigt werden konnte, steht die reduzierte Korrosion aluminiumreicher Hüttensandgläser im Einklang mit dem Verhalten von technischen Gläsern [Was 03-1]. Nachfolgend wird genauer beschrieben, wie u. a. die Chemie des Aluminiums mit der des Silikats verknüpft ist.

Zunächst wird aus dem Hydratationsverhalten der fünf sehr unterschiedlichen Hüttensande HS A, HS B, HS C, HS D und HS E (s. Abschnitt 3.1.1) eine Hypothese zur Bedeutung des Silikats für ihren Frühfestigkeitsbeitrag in Hochofenzementen abgeleitet. Die Eigenschaften der drei chemisch sehr ähnlich zusammengesetzten Hüttensande HS H, HS I und HS J werden schließlich für eine tiefer gehende Diskussion und zur Untermauerung dieser Hypothese herangezogen.

Die Bilder 4-32 a bis 4-32 e zeigen die Mehle der Hüttensande HS A bis HS E nach siebentägiger Suspension in entionisiertem Wasser (Hüttensand/Wasser = 1/2). Die aluminiumreichen Hüttensande HS A und HS B sind nach der Suspension nur schwach korrodiert. Hingegen ist in der Reihe der Hüttensande HS C, HS D und HS E eine deutlich zunehmende Korrosion zu erkennen, gleichzeitig agglomerieren die einzelnen Partikel dieser Hüttensande durch Verkleben der gelartigen Korrosionsschichten. Beim Suspendieren durch Über-Kopf-Schütteln stoßen die Partikel untereinander und mit der Gefäßwand derart zusammen, dass sich ihre offensichtlich plastischen Hüllen aus Korrosionsprodukten zusätzlich verformen. Besonders deutlich ausgeprägt ist diese Verformung bei den Hüttensanden HS D und HS E (s. Bilder 4-32 d und 4-32 e). Im Weiteren stellte sich jedoch heraus, dass für das Ausmaß der Korrosion nicht der Aluminiumgesamtgehalt der Hüttensande, sondern derjenige Aluminiumanteil maßgeblich ist, der nicht bereits zu frühen Hydratationszeiten in stabile Reaktionsprodukte eingebunden wird [Was 03-1]. Ein solches Reaktionsprodukt ist die sogenannte Hydrotalcit-ähnliche Phase [Ric 02], die durch Bindung von Aluminium und Magnesium in dem gemischten Hydroxid $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ entsteht.

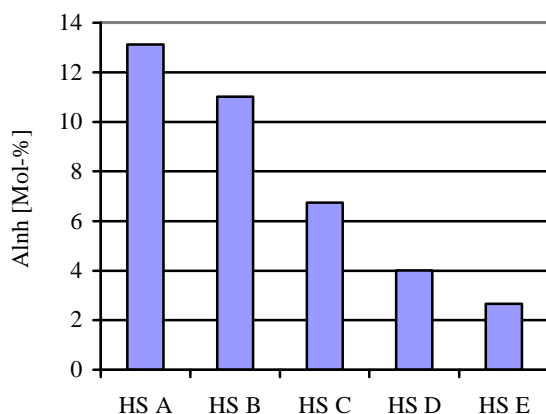


Bild 5-1: Verfügbarer Aluminiumanteil (Al_{nh}) der Hüttensande HS A bis HS E

Bild 5-1 zeigt den Anteil Aluminium der Hüttensande HS A bis HS E, der nach stöchiometrischer Berechnung nicht als Hydrotalcit-ähnliche Phase gebunden sein kann (Al_{nh}). Wie aber u. a. dieser Aluminiumüberschuss die Ausprägung geringer Hochofenzementnormdruckfestigkeiten vermeiden kann, soll anhand der nachfolgend abgeleiteten Hypothese diskutiert werden.

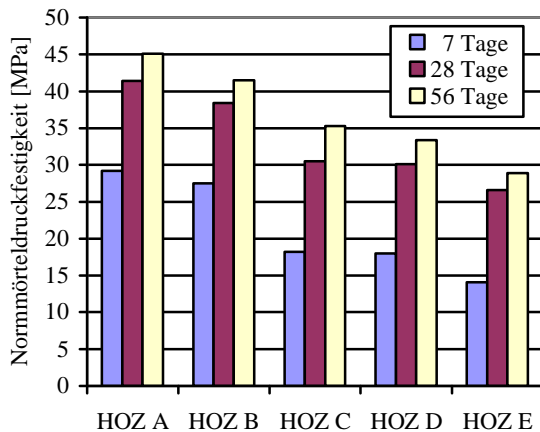


Bild 5-2: Normmörteldruckfestigkeiten nach EN 196-1 der Hochofenzemente (HOZ) A bis E

In der Reihe der fünf Hüttensande HS A bis HS E nimmt sowohl der verfügbare Aluminiumanteil Al_{nh} als auch die Normmörteldruckfestigkeit nach EN 196-1 der daraus hergestellten Hochofenzemente (s. Bild 5-2) ab. Der Siliziumgehalt hingegen nimmt in dieser Reihe tendenziell zu (s. Bild 5-3).

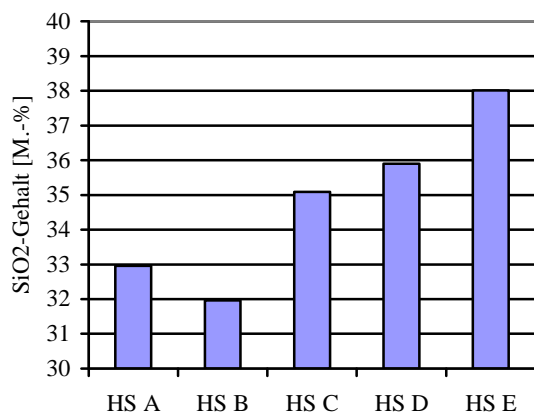


Bild 5-3: Siliziumdioxidgehalt der Hüttensande HS A bis HS E (Ordinate verkürzt)

Die Untersuchungsergebnisse legen den Schluss nahe, dass der Aluminiumanteil Al_{nh} im Hüttensandglas vergleichbar zu technischen Gläsern den Korrosionsfortschritt verlangsamen kann und in beiden Fällen Alumosilikathydrate mit hoher Dichte bildet (s. Bild 2-7, Korrosionstyp III), die den Korrosionswiderstand der Gläser erhöhen. Die weniger leistungsstarken Hüttensande HS C, HS D und HS E sind im Vergleich zu den Hüttensanden HS A und HS B siliziumreich und aluminiumarm. Die Bindung von Silizium in Alumosilikathydraten ist bei den Hüttensanden HS C, HS D und HS E deshalb nur in geringerem Ausmaß möglich. Der zudem höhere Siliziumanteil dieser Hüttensande kann deshalb dazu führen, dass Siliziumoxid ungebunden bleibt und zumindest vorübergehend als Silikathydrogel vorliegt. Ohne eine korrosionshemmende Alumosilikathydratschicht kann die Korrosion dieser Hüttensande weiter fortschreiten (s. Bild 2-7, Korrosionstyp IV) als bei den aluminiumreichen Hüttensanden HS A und HS B.

Deshalb zeigen vor allem die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Anschliffen der in Wasser suspendierten Hüttensande HS D und HS E stark ausgeprägte siliziumreiche

Gelsäume (vgl. Bild 4-32 f). Um den nicht hydratisierten Kern der Hüttensandpartikel herum befindet sich ein aluminium- und magnesiumreicher Saum (Hydrotalcit-ähnliche Phase), an den sich nach außen der Silikathydrogelsaum anschließt. Außerordentlich interessant ist in diesem Zusammenhang, dass sich in dem aluminium-magnesium-reichen Saum calciumreiche Einsprenglinge befinden. Da mittels EDX-Analyse der rasterelektronenmikroskopischen Präparate außer Calcium und Sauerstoff (Wasserstoff ist mit diesem Verfahren nicht detektierbar) in diesen Phasen keine nennenswerten Mengen anderer Elemente zu finden sind, handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Diese inselförmigen Calciumhydroxideinsprenglinge stehen in unmittelbarem Kontakt mit Silikathydrogel ohne erkennbare Ausbildung von Calciumsilikathydraten.

Wenn nun die starken silikatreichen Gelsäume Ursache für eine verringerte Frühfestigkeit von Hochofenzementen sind, dann muss mit steigendem Vermögen der Hüttensande, die Bildung dieser Gelsäume zu vermeiden, die Frühfestigkeit entsprechender Hochofenzemente zunehmen. Dieses Vermögen ist umso größer, je geringer der Silikatüberschuss der Hüttensande ist, der nicht durch Aluminium in Form von Alumosilikathydraten oder durch Calcium in Form von Calciumsilikathydraten gebunden werden kann. Wie bereits in [Was 03-1] gezeigt werden konnte, nimmt die Löslichkeit von Calcium bei der Suspendierung der Hüttensande in Wasser in der Reihe HS A bis HS E stark ab. So kann bei den aluminiumreichen Hüttensanden HS A und HS B die Bindung des Siliziumüberschusses nicht nur durch Aluminium, sondern auch durch Calcium aus dem Hüttensand erfolgen. Die Bildung von freiem Silikathydrogel ist bei Verwendung dieser beiden Hüttensande weniger wahrscheinlich als bei den Hüttensanden HS C, HS D und HS E. Der Silikatüberschuss wurde deshalb in erster Näherung als Differenz zwischen dem Silizium-Gehalt und dem für diese Reaktion verfügbaren Aluminiumanteil Al_{nh} sowie dem Calciumgehalt der Hüttensande berechnet (s. Bild 5-4). Dabei wurde angenommen, dass sich Alumosilikathydrate mit einem Al/Si-Verhältnis von 1/1 und Calciumsilikathydrate mit einem Ca/Si-Verhältnis von 2/1 ausbilden.

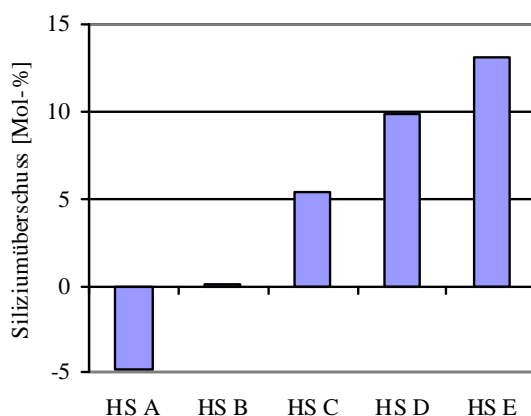


Bild 5-4: Siliziumüberschuss der Hüttensande HS A bis HS E berechnet als Differenz zwischen ihrem Silizium-Gehalt [in Mol-%] und der Summe aus ihrem Al_{nh} -Anteil [in Mol-%] und ihrem Calciumgehalt ($\times 0,5$) [in Mol-%]

Dass der berechnete Silikatüberschuss bei den beiden sehr leistungsfähigen Hüttensanden in dieser Darstellung gleich Null bzw. sogar kleiner Null ist, ist nicht überzubewerten.

Allerdings neigen Alumosilikathydrate eher zur Ausbildung von Strukturen mit A/S-Verhältnissen von kleiner 1. Das bedeutet, dass der tatsächliche Silikatüberschuss wahrscheinlich noch etwas geringer ist als unter den hier festgelegten Randbedingungen berechnet. Dieser berechnete Silikatüberschuss in den Hüttensanden sollte mit der Normmörteldruckfestigkeit der Hochofenzemente in Beziehung stehen, da Silikathydrogele als plastische Phasen die mechanische Belastbarkeit des Hochofenzementsteingefüges verringern. Dabei ist bei einem hohen rechnerischen Silikathydrogelüberschuss eine geringe Druckfestigkeit zu erwarten. Mit Bild 5-5 wird diese Annahme unterstützt.

Bei der Berechnung des Silikatüberschusses wurde die Zufuhr von Calcium aus der Hydratation des Klinkeranteils im Hochofenzement vernachlässigt. Dies ist für die frühen Zeitpunkte der Hydratation in erster Näherung akzeptabel, weil bei den schnell korrodierenden Hüttensanden HS C, HS D und HS E die entstehenden Silikathydrogelschichten eine Diffusionsbarriere für die von außen über die Porenlösung an das hydratisierende Hüttensandkorn herangeführten Bestandteile des gleichzeitig reagierenden Klinkers darstellen. Der Einfluss des Calciums in der Porenlösung auf die chemischen Vorgänge an der Korrosionslinie zwischen bereits durch Wasser chemisch umgesetzt und noch nicht umgesetztem Hüttensandglas ist deshalb bei diesen Hüttensanden als gering zu betrachten. Eine Bildung von Calciumsilikathydraten aus dem Calciumhydroxid der Klinkerhydratation und dem Silikatüberschuss dieser Hüttensande beschränkt sich deshalb auf die Oberfläche der Hydrogelschichten um die Hüttensandpartikel. Bei den langsam korrodierenden Hüttensanden HS A und HS B ist hingegen der Silikatüberschuss für die Bildung freien Silikathydrogels nicht ausreichend. Deshalb ist das Calcium des Klinkers auch für die Umsetzung des Silikats aus diesen Hüttensanden in Calciumsilikathydrate zu frühen Zeitpunkten der Hydratation wahrscheinlich von geringer Bedeutung.

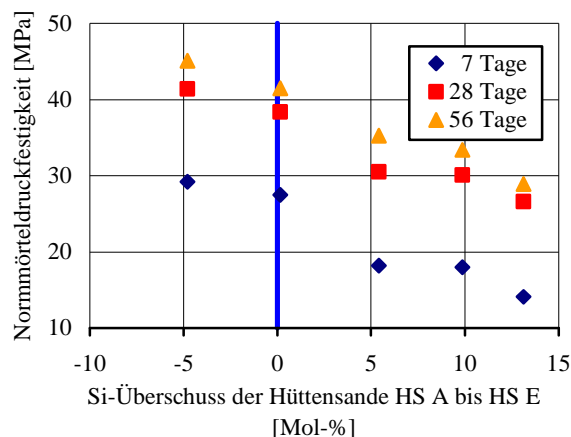


Bild 5-5: Beziehung zwischen dem Siliziumüberschuss der Hüttensande HS A bis HS E und der Normmörteldruckfestigkeit nach EN 196-1

Die damit aufgestellte Hypothese hinsichtlich der Bedeutung ungebundenen Silikathydrogels für die Frühfestigkeit von Hochofenzementen wird besonders deutlich durch Ergebnisse unterstützt, die bei der eingehenden Untersuchung der chemischen Reaktivität der drei Hüttensande HS H, HS I und HS J gewonnen wurden.

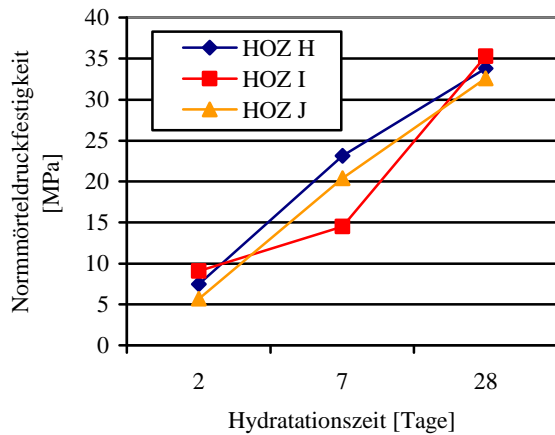


Bild 5-6: Normmörteldruckfestigkeit nach EN 196-1 der Hochofenzemente (HOZ) H, I und J

Diese Hüttensande wurden im selben Hochofen erzeugt und besitzen eine sehr ähnliche chemische Zusammensetzung (Tabelle 3-1). Sie unterscheiden sich - abgesehen von einem etwas erhöhten Eisengehalt von HS I - vor allem durch ihren von HS H über HS I nach HS J ansteigenden TiO_2 -Gehalt. Obwohl der TiO_2 -Gehalt von Hüttensand HS I mit 0,75 M.-% nach den bisherigen Erfahrungen aus der Praxis noch im unkritischen Bereich liegt, zeigt gerade dieser und nicht etwa Hüttensand HS J mit 1,15 M.-% TiO_2 den „Titandioxideffekt“ sehr geringer früher Mörteldruckfestigkeiten (s. Bild 5-6).

Das Verhalten des Hüttensandes HS I weicht insgesamt auffällig stark von dem der Hüttensande HS H und HS J ab. So ist die Wasserbindefähigkeit von Hüttensand HS I während siebentägiger Suspendierung in Wasser geringer als bei HS H und HS J. Für diese Untersuchungen wurden jeweils 400 g Hüttensand in 800 g entionisierten Wassers sieben Tage über Kopf geschüttelt und das überschüssige Wasser der Suspensionen anschließend durch Vakuumfiltration entfernt. In Bild 5-7 ist die von den Hüttensanden aufgenommene, d. h. durch die Filtration nicht zurückgewonnene Wassermenge dargestellt.

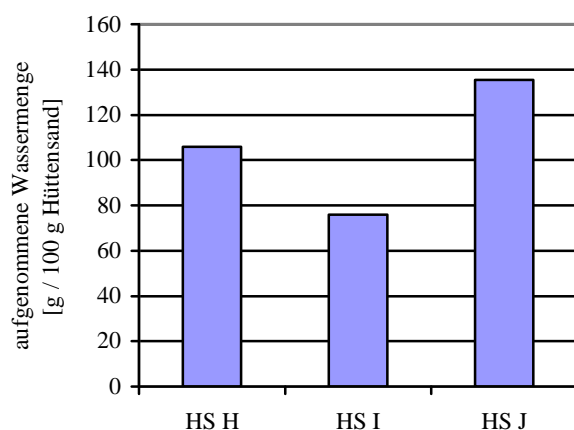


Bild 5-7: Wasseraufnahme der Hüttensande HS H, HS I und HS J nach siebentägiger Suspendierung in Wasser (Verhältnis Hüttensand / Wasser = 1 / 2)

Aber trotz geringerer Wasseraufnahme des Hüttensandes HS I zeigt der Hochofenzement I nach sieben Tagen eine ausgesprochen geringe Normmörteldruckfestigkeit (Bild 5-6). In [Was 03-1] wurde festgestellt, dass eine geringe Wasserbindung unter den genannten

experimentellen Bedingungen eher mit einer hohen frühen Normdruckfestigkeit einhergeht. Ein dem des Hüttensandes HS I entsprechendes Verhalten zeigte auch der titandioxidreiche Hüttensand HS C bzw. Hochofenzement C [Was 03-1]. Hüttensand HS C nimmt etwas weniger Wasser auf als der leistungsstarke Hüttensand HS B. Der Hochofenzement C entspricht hinsichtlich seiner Normdruckfestigkeit jedoch dem schwächeren Hochofenzement D. Wenn die ungewöhnliche Festigkeitsentwicklung von Hochofenzement I auf der Existenz ungebundenen Silikathydrogels beruht, dann sollte dieses Silikathydrogel vor allem im Zementstein dieses nach siebentägiger Hydratation besonders schwachen Hochofenzements nachzuweisen sein. Bild 5-8 zeigt ein poliertes Anschliffpräparat des sieben Tage hydratisierten Hochofenzements I. Tatsächlich zeichnen sich an der Anschliffoberfläche Phasen aus sehr reinem Silikathydrogel (s. Bild 5-9) ab, die sich in die Tiefe des Zementsteingefüges hinein fortsetzen. Dieses Silikathydrogel ist auch in Trocknungsrisse des Anschliffpräparates eingedrungen. Es scheint aus der Tiefe des Gefüges heraus an die Anschliffoberfläche zu treten. Von der Oberfläche des Anschliffpräparats selbst scheint es jedoch weggeschliffen bzw. gewegewaschen zu sein. Offensichtlich handelt es sich um ein zumindest ursprünglich sehr dünnflüssiges Hydrogel, das sich leicht im Zementsteingefüge bewegt und verteilt. Damit ließe sich auch erklären, dass an Anschliffpräparaten des sich ähnlich verhaltenden Hüttensandes HS C nach siebentägiger Suspension in Wasser im Gegensatz zu den Hüttensanden HS D und HS E kein Saum aus silikatreichem Hydrogel um die unhydratisierten Hüttensandpartikelkerne zu finden ist. Auf der Oberfläche der nicht angeschliffenen Partikel ist jedoch eine solche getrocknete Gelschicht deutlich zu erkennen (s. Bild 4-32 c). Die Hydrogelschicht muss also bei der Herstellung des Anschliffs entfernt worden sein. Diese ungewollte Veränderung der Proben bei der Anschliffherstellung stellt ein grundlegendes Problem für den mikroskopischen Nachweis von Hydrogelen dar. Die Vermeidung bzw. Verringerung einer solchen Manipulation erfordert eine äußerst vorsichtige Vorgehensweise.

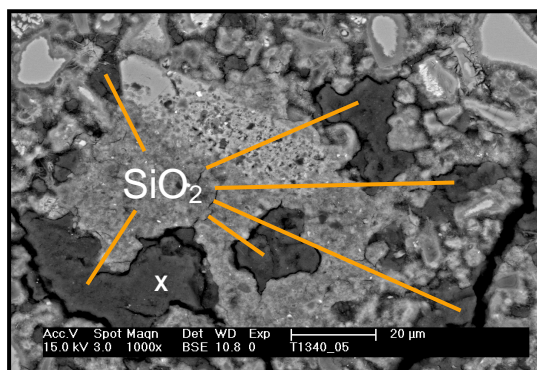


Bild 5-8: Anschliffpräparat des Zementsteins von Hochofenzement I nach siebentägiger Hydratation (Vergrößerung: 1000-fach)

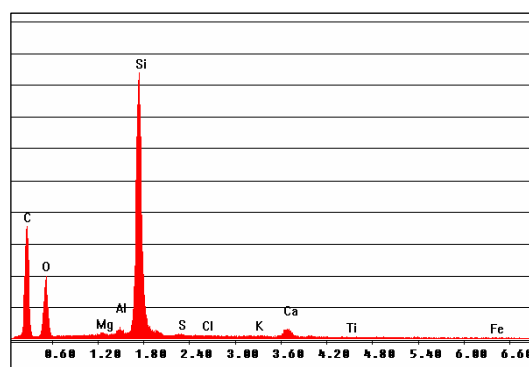


Bild 5-9: Ergebnis der EDX-Punktanalyse an der mit „X“ gekennzeichneten Position in Bild 5-8

Die Hüttensande HS I und HS C zeigen beide den „Titandioxideffekt“ auffallend geringer früher Mörteldruckfestigkeiten, obwohl HS I keinen kritisch hohen TiO_2 -Gehalt aufweist. Wird bei Hüttensand HS C der erhöhte Titandioxidgehalt außer Acht gelassen, dann sollte er, nach den Gehalten an Aluminium, Magnesium, Calcium und Silizium zu urteilen, eine höhere

Mörteldruckfestigkeit erzeugen (vgl. auch [Was 03-1]). Dem „Titandioxideffekt“ kann demnach ein Mechanismus zugrunde liegen, der nicht allein durch hohe Titandioxidgehalte der Hüttensande, sondern wie im Falle von Hüttensand HS I auch durch andere Faktoren ausgelöst wird.

5.1.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die beschriebenen Zusammenhänge lassen den Schluss zu, dass insbesondere nach kurzen Hydratationszeiten die Bildung von silikat- und wasserreichen, gelartigen und damit plastischen Korrosionsprodukten von Hüttensanden Ursache für die oft vergleichsweise geringen Frühfestigkeiten von Mörteln aus Hochofenzementen mit aluminiumarmen und siliziumreichen Hüttensanden ist (vgl. auch [Wis 78]). Die aus der Praxis abgeleitete Regel, dass ein Hüttensand nicht silikatreich, also nicht zu „sauer“ sein darf, wenn er als Zementbestandteil eingesetzt werden soll, erhält durch diese Betrachtungen erstmals einen wissenschaftlichen Interpretationsansatz. Im Umkehrschluss erklärt dies auch die empirische Erkenntnis aus jahrzehntelanger Hochofenzementanwendung, dass hohe Aluminium- und/oder Calciumgehalte des verwendeten Hüttensandes gute Normdruckfestigkeiten nach kurzen Hydratationszeiten begünstigen. Diese beiden Bestandteile von Hüttensanden sind in der Lage, die Ausprägung von Silikathydrogelen zu verringern oder gar zu verhindern. Dies geschieht durch Bindung des Silikats in Alumosilikathydraten bzw. Calciumsilikathydraten.

Manche Hochofenzemente erreichen durch die Ausbildung von Phasen wie Silikathydrogelen nach kurzen Hydratationszeiten nicht ihren potentiellen Festigkeitsbeitrag. Ursache dafür ist die negative Auswirkung der plastischen Hydrogele auf den bruchmechanischen Widerstand von hochofenzementgebundenen Baustoffen. Im Verlaufe der Hydratation der Hochofenzemente kommt es entweder durch chemische Umsetzung oder schlicht infolge fortschreitender Trocknung zu einer verringerten Plastizität der Hydrogele. Die dadurch erhöhte mechanische Belastbarkeit der transformierten Hydrogele kann die Ursache für die oft sehr gute Nachhärtung von Hochofenzementstein sein. Aus noch detailliert zu berichtenden weiteren aktuellen Untersuchungen des Forschungsinstituts der Zementindustrie geht hervor, dass die entstehenden Hydrogele recht unterschiedlich zusammengesetzt sein können. Je nach Zusammensetzung der Gele kann der weitere Verlauf der Festigkeitsentwicklung sehr unterschiedlich sein. Dies hängt davon ab, inwiefern die plastischen Gele in belastbare Gefügestrukturelemente transformiert werden. In einigen Hochofenzementsteinen geschieht dies schneller als in anderen.

Aus den vorgestellten neuen Erkenntnissen über die Bedeutung des Silikats in Hüttensanden für die Normdruckfestigkeit von Hochofenzement lassen sich sehr konkrete neue Ansätze für die Optimierung der Hochofenzementeigenschaften ableiten. Wenn die angenommenen Beziehungen zwischen dem Aufbau plastischer Gelschichten um die korrodierenden Hüttensandpartikel und der Hochofenzementdruckfestigkeit zutreffen, ist zur Erhöhung der Frühfestigkeiten von Hochofenzementen nicht die Anregung, sondern die gezielte Dämpfung der Korrosion leistungsschwacher Hüttensande erforderlich. Dieser neue Ansatz zur Optimierung seines Beitrags zur Festigkeitsentwicklung von Mörtel und Beton soll dem Hochofenzement weitere Anwendungsfelder erschließen, die bislang aufgrund der erforderlichen Frühfestigkeiten vornehmlich von anderen Zementen besetzt sind. Ein auf

diese Weise verstärkter Einsatz von Hochofenzementen ermöglicht die gezielte breite Nutzung seiner ökologischen, technischen und ökonomischen Vorteile.

5.2 Verbesserung der Frühfestigkeiten von Hochofenzementen

5.2.1 Einleitung

In Abschnitt 5.1 wurde die Hypothese entwickelt und untermauert, nach der freies Silikathydrogel die Frühfestigkeit hochofenzementgebundener Baustoffe verringert. Wenn ein Hüttensand eine ausreichende Menge verfügbaren Aluminiums [Was 03-1] enthält, kann das Silikat des Hüttensandes in Alumosilikathydraten gebunden werden. Diese Alumosilikathydrate stellen eine Diffusionsbarriere für das weitere Eindringen von Wasser in das korrodierende Hüttensandglas dar [Hen 78; Was 03-1]. Auf diese Weise wird sowohl das Ausmaß der Glaskorrosion verringert, die Voraussetzung für die Silikathydrogelfreisetzung ist, als auch freies Silikathydrogel gebunden. Calcium kann Silikathydrogel in Calciumsilikathydrate (CSH) wandeln und sie auf diese Weise binden. Gleichzeitig sind CSH-Phasen hinsichtlich der mechanischen Belastbarkeit förderlich und nicht nachteilig wie die plastischen Hydrogele aus mehr oder weniger reinem Silikat (vgl. Abschnitt 5.1). Mit diesen neuen Erkenntnissen lassen sich viele jahrzehntealte Erfahrungen aus der Praxis der Hochofenzementanwendung auch wissenschaftlich deuten. Zu diesen Erkenntnissen gehört die Tatsache, dass ein Hüttensand nicht mehr SiO_2 enthalten darf, als durch andere, vornehmlich basische Hüttensandbestandteile gebunden werden kann, wenn hohe Hochofenzementfrühfestigkeiten angestrebt werden. Das erklärt wiederum den positiven Einfluss erhöhter Aluminium- und Calciumgehalte im Hüttensand auf die Normmörteldruckfestigkeit von Hochofenzement.

Aluminiumreiche Hüttensande besitzen selbst nach frühen aluminiumzehrenden Reaktionen wie z. B. der Bildung gemischter Magnesium-Aluminium-Hydroxide (Hydrotalcit-ähnliche Phase) einen Überschuss an Aluminium [Was 03-1]. Je nach Höhe dieses Aluminiumüberschusses ist das Ausmaß der Bindung von Silikaten in Alumosilikathydraten bei Hüttensanden unterschiedlich. Da auf diese Weise die Freisetzung von plastischen Silikathydrogelen verringert wird, wirkt sich ein erhöhter Aluminiumgehalt im Hüttensand positiv auf die Frühfestigkeit daraus hergestellter Hochofenzemente aus. Der positive Einfluss hoher Aluminiumgehalte von Hüttensanden auf die Frühfestigkeit von Hochofenzementen entspricht den Erfahrungen aus jahrzehntelanger Anwendung von Hochofenzementen in der Baupraxis.

Die in Hochofenzementen verarbeiteten Hüttensande bilden also in umgekehrter Abhängigkeit von ihrem Aluminiumüberschuss unterschiedliche Mengen festigkeitsmindernder plastischer Gele. Je stärker die Bildung solcher Phasen ausgeprägt ist, desto deutlicher bleiben die betreffenden Hochofenzemente hinter ihrem Leistungspotential hinsichtlich der Normmörteldruckfestigkeit zurück (vgl. Abschnitt 5.1).

Nach den oben beschriebenen Erkenntnissen führt ein erhöhter Aluminiumgehalt im Hüttensandglas zu einer verringerten Korrosion und damit zu einer hohen Normmörtelfrühfestigkeit des daraus hergestellten Hochofenzements. Nach der Hydrogelhypothese wird so die Bildung überschüssigen Silikathydrogels vermindert. Diese Überlegungen führen unmittelbar zu der Frage, ob bei der Hydratation von Hochofenzementen mit aluminiumarmen Hüttensanden auch durch Zufuhr geeigneter Aluminiumverbindungen „von außen“ die Bildung überschüssigen Silikathydrogels durch

dessen Bindung in Alumosilikathydraten vermieden werden kann. Auf diese Weise sollte sich die Frühfestigkeit der betreffenden Hochofenzemente, die insbesondere von der Ausprägung festigkeitsmindernder Phasen betroffen ist, erhöhen lassen. In diesem Abschnitt der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass auch die nachträgliche Zugabe geringer Mengen reaktiver aluminiumhaltiger Additive zu Hochofenzementen tatsächlich deren Festigkeitsentwicklung im Normmörtel nach DIN EN 196-1 positiv beeinflusst.

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurden die drei Hochofenzemente O, P und Q herangezogen, die sich hinsichtlich ihrer Festigkeitsentwicklung stark unterscheiden (vgl. Abschnitt 4.5). Desweiteren wurden die Hochofenzemente C, D und E in diese Versuche einbezogen, die in früheren Untersuchungen bereits sehr geringe Frühfestigkeiten zeigten (vgl. Abschnitt 5.1 und [Was 03-1; Was 08-1]). Die Hochofenzemente wurden wiederum durch Mischen der entsprechenden Hüttensande HS O, HS P, HS Q, HS C, HS D und HS E (65,00 M.-%) mit Portlandzement (PZ; 29,76 M.-%), Gips (G; 2,67 M.-%) und Anhydrit (A; 2,67 M.-%) hergestellt. Alle Hüttensande wurden zuvor auf eine Feinheit von ca. $3700 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine gemahlen. In den Tabellen 3-1 bis 3-3 (s. Abschnitt 3.1) ist die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelte chemische Zusammensetzung der Hüttensande sowie der anderen Hochofenzementbestandteile zusammengefasst.

Hochofenzement O zeigt von allen bisher in dieser Arbeit untersuchten Hochofenzementen [Was 03-1; Was 08-1] die höchste Normmörteldruckfestigkeit nach zweitägiger Hydratation (Bild 5-10). Auch die weitere Festigkeitsentwicklung entspricht der der leistungsstärksten Hochofenzemente. Hochofenzement Q hingegen zeigt eine ausgesprochen geringe Frühfestigkeit und bleibt auch zu allen Prüfaltern hinter der Druckfestigkeit des Hochofenzements O zurück.

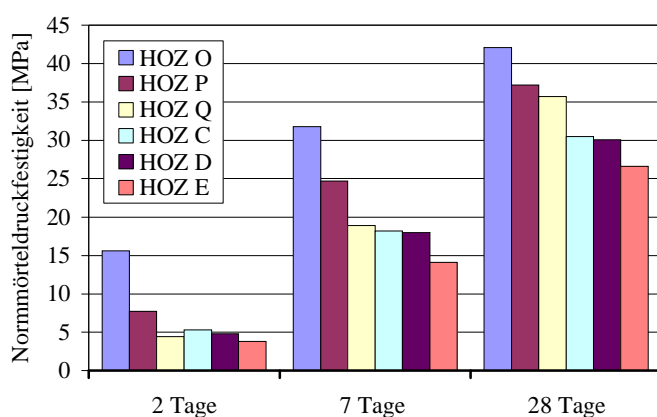


Bild 5-10: Normmörteldruckfestigkeit nach DIN EN 196-1 der Hochofenzemente (HOZ) O, P, Q, C, D und E nach 2-, 7- und 28-tägiger Hydratation

Auch die Zemente C, D und E gehören wie Zement Q zu den leistungsschwachen Hochofenzementen hinsichtlich der Frühfestigkeit der daraus hergestellten Hochofenzementnormmörtel. Im direkten Vergleich verläuft die Festigkeitsentwicklung der

Normmörtel mit geringer Frühfestigkeit jedoch unterschiedlich. So zeigt der Hochofenzement Q gegenüber Hochofenzement E nach 28 Tagen Hydratation eine um 10 MPa höhere Normmörteldruckfestigkeit, obwohl die 2-Tage-Normdruckfestigkeiten der beiden Hochofenzemente annähernd gleich sind. Die unterschiedlich starke Nachhärtung der Hochofenzemente ist besonders deutlich in Bild 5-11 zu erkennen, in dem die Normmörteldruckfestigkeit von Hochofenzement O zu allen Prüfaltern gleich 100 % gesetzt wurde. Die Normmörteldruckfestigkeiten aller anderen Hochofenzemente sind prozentual dazu dargestellt. Die Druckfestigkeit von Hochofenzement Q beispielsweise erreicht nach 2-tägiger Hydratation nur etwa 28 % der Druckfestigkeit von Hochofenzement O, nach 28 Tagen jedoch bereits 85 %. Anders ausgedrückt: Die 2-Tage-Festigkeit von Hochofenzement O ist nach 28 Tagen um den Faktor 2,7 angestiegen, die von Hochofenzement Q jedoch um den Faktor 8,1. Der Hochofenzement Q zeigt also im Verlaufe der Hydratation eine enorme Steigerung seiner Leistungsfähigkeit, während er zu Beginn der Hydratation sehr deutlich unter dem Leistungsniveau des Hochofenzements O bleibt.

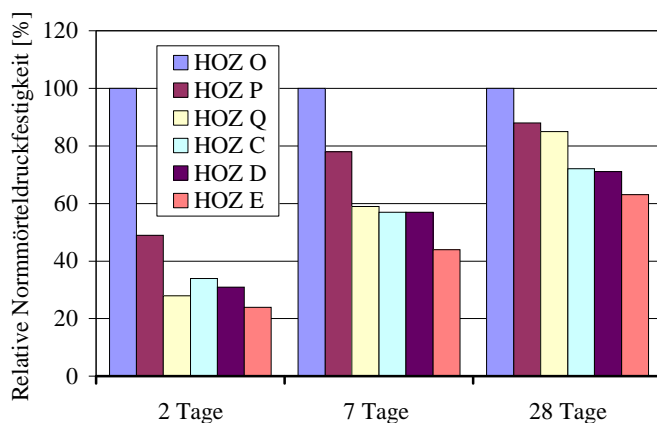


Bild 5-11: Prozentuale Darstellung der Normmörteldruckfestigkeit nach DIN EN 196-1 der Hochofenzemente (HOZ) P, Q, C, D und E bezogen auf die Normmörteldruckfestigkeit des Hochofenzements O (=100 %) nach 2-, 7- und 28-tägiger Hydratation

Den Hochofenzementen wurden reaktive Aluminate zugemischt, um zu prüfen, ob sich entsprechend der oben ausgeführten Überlegungen die Frühfestigkeit insbesondere der leistungsschwachen Hochofenzemente verbessern lässt. Metakaolin (MK), Calciumaluminatzement (CA) und Aluminiumhydroxid (AH) wurden dabei als Aluminate eingesetzt. Zunächst wurde allen Hochofenzementen Metakaolin (MK) zudosiert. An Hochofenzement Q wurde zudem die Wirkung der Additive CA und AH getestet. Die Dosierung der Additive im Gemisch Hochofenzement/Additiv betrug für MK und CA jeweils 5 M.-% und für AH 3 M.-%. AH wurde schwächer dosiert, weil sein Aluminiumgehalt höher ist (siehe Abschnitt 3.1.2, Tabelle 3-3).

Metakaolin wurde durch Tempern von Kaolin bei 700 °C hergestellt. Als Inert-Additiv wurde den Hochofenzementen 5 M.-% Kalksteinmehl (KS) zugemischt. Damit lässt sich abschätzen, inwieweit allein durch die Verringerung des Hochofenzementanteils im Normmörtel durch die Additiv-Zugabe dessen Festigkeitsentwicklung beeinflusst wird. Die Änderung der Normmörteldruckfestigkeiten der Hochofenzemente durch die Zumischung von 5 M.-% Kalksteinmehl gegenüber der Druckfestigkeit der entsprechenden Hochofenzemente ohne Zumischung von Kalksteinmehl ist in Bild 5-12 visualisiert.

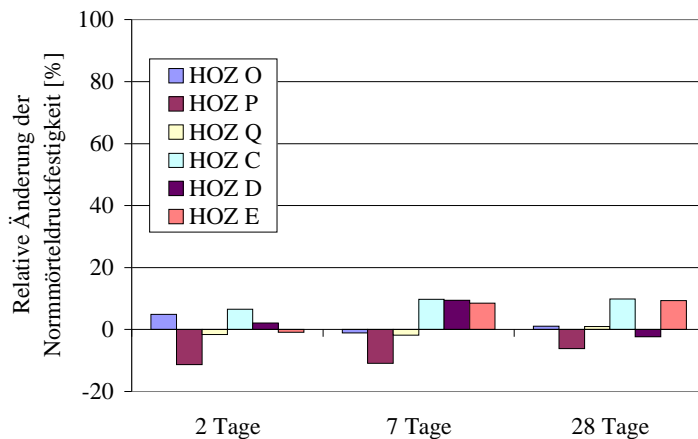


Bild 5-12: Relative Änderung der Normmörteldruckfestigkeit nach DIN EN 196-1 der Hochofenzemente (HOZ) O, P, Q, C, D und E nach 2-, 7- und 28-tägiger Hydratation durch Zumischung von 5 M.-% Kalksteinmehl bezogen auf die Normdruckfestigkeiten der Hochofenzemente ohne Kalksteinmehlzugabe

5.2.3 Wirkung von Metakaolin

In Bild 5-13 ist die Änderung der Normmörteldruckfestigkeit nach DIN EN 196-1 durch Zugabe von 5 M.-% Metakaolin (MK) für die Hochofenzemente O, P, Q, C, D und E nach 2-, 7- und 28-tägiger Hydratation graphisch dargestellt. Die prozentualen Angaben beziehen sich auf die Normdruckfestigkeiten der Hochofenzemente ohne Metakaolinzugabe. Im Vergleich zu den Änderungen der Druckfestigkeit durch Zugabe von 5 M.-% Kalksteinmehl hat Metakaolin einen sehr deutlichen Einfluss auf die Druckfestigkeit der Hochofenzementnormmörtel.

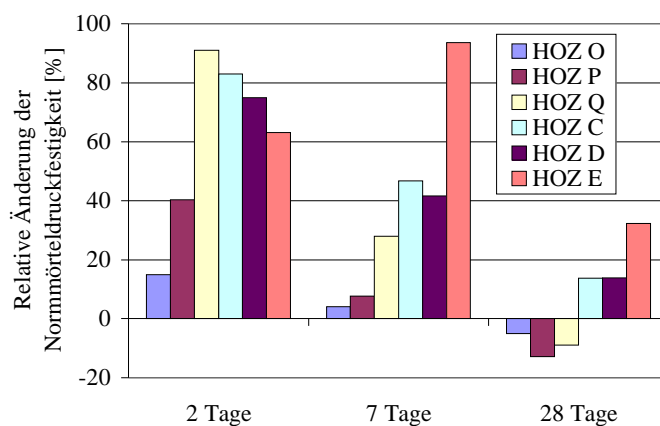


Bild 5-13: Prozentuale Änderung der Normmörteldruckfestigkeit nach EN 196-1 der Hochofenzemente (HOZ) O, P, Q, C, D und E durch Zugabe von Metakaolin (MK) bezogen auf die Normdruckfestigkeiten der Hochofenzemente ohne Metakaolinzugabe nach 2-, 7- und 28-tägiger Hydratation

Die Erhöhung der Druckfestigkeit nach 2 Tagen Hydratation ist beim Hochofenzement O erwartungsgemäß gering. Der darin verarbeitete Hüttensand HS O weist nach dem in Abschnitt 5.1 gewählten stöchiometrischen Kalkulationsansatz nur einen geringen Silikatüberschuss auf (Tabelle 5-1). Dementsprechend kann eine Verbesserung der Frühfestigkeit durch Hydrogelbindung bei Hochofenzement O nur gering sein. Für die stöchiometrische Berechnung des Silikatüberschusses wurde angenommen, dass sich in den entstehenden Alumosilikathydraten ein Al/Si-Verhältnis von 1 und in den CSH-Phasen ein Ca/Si-Verhältnis von 2 einstellt. Die Differenz zwischen dem Gesamtsiliziumgehalt der Hüttensande und der auf diese Weise an Aluminium und Calcium gebundenen Siliziumanteile stellt den oben genannten Silikatüberschuss dar.

Tabelle 5-1: Rechnerischer Silikatüberschuss in Mol-% Si der Hüttensande O, P, Q, C, D und E, der stöchiometrisch nicht vom Aluminiumüberschuss Al_{nh} (s. Abschnitt 5.1 und [Was 03-1; Was 08-1]) und Calciumanteil des jeweiligen Hüttensandes gebunden werden kann (Annahme für die Berechnung: Verhältnis Al/Si = 1; Verhältnis Ca/Si = 2; vgl. Abschnitt 5.1)

Hüttensand	HS O	HS P	HS Q	HS C	HS D	HS E
Silikatüberschuss [Mol-% Si]	1,32	6,70	7,17	5,41	9,86	13,13

Die Normmörteldruckfestigkeit der Hochofenzemente O, P und Q nach 28-tägiger Hydratation wird durch die Zugabe von Metakaolin leicht gesenkt. Die stärkste Absenkung der 28-Tage-Normdruckfestigkeit erfährt dabei Zement P. Dieser Hochofenzement reagiert allerdings bereits auf die Zugabe von Kalksteinmehl mit verringerten Druckfestigkeiten zu allen Prüfaltern (s. Bild 5-12).

Im Vergleich zu Hochofenzement O muss sich eine Aluminatzugabe bei den Hochofenzementen P, Q, C, D und E nach zwei Tagen stärker auf die Normmörteldruckfestigkeit auswirken, da sie einen starken rechnerischen Silikatüberschuss besitzen. Die Hochofenzemente Q, C, D und E zeigen tatsächlich eine starke Erhöhung der 2-Tage-Normdruckfestigkeit zwischen 63 und 91 % gegenüber den betreffenden Hochofenzementen ohne Metakaolinzusatz. Bei Hochofenzement P beträgt die relative Änderung der Festigkeit nur etwa 40 %, obwohl der rechnerische Silikatüberschuss von Hüttensand HS P mit 6,70 Mol-% etwas höher ist als der von Hüttensand HS C (5,41 Mol-%). Hochofenzement E enthält zwar den Hüttensand E mit dem höchsten rechnerischen Silikatüberschuss, zeigt jedoch nach 2 Tagen Hydratation nicht den größten Festigkeitszuwachs infolge Metakaolinzugabe. Auffällig ist jedoch der vergleichsweise starke Festigkeitszuwachs der Normdruckfestigkeit dieses Hochofenzements nach siebentägiger Hydratation von 93 %. Auch nach 28 Tagen ist der relative Festigkeitszuwachs durch Metakaolinzugabe bei Hochofenzement E mit ca. 32 % noch sehr hoch. Eine mögliche Ursache für dieses Phänomen könnte in der besonders starken Korrosionsneigung des Hüttensandes HS E liegen [Was 03-1]. Dieser Hüttensand zeichnet sich bei der Suspenderung in Wasser durch die schnelle Ausprägung sehr starker, recht reiner Silikathydrogelschichten um die noch nicht korrodierten Hüttensandpartikelkerne aus [Was 03-1]. Bei einer schnell fortschreitenden Korrosion des Hüttensandes im Hochofenzement kann durch die Bildung starker plastischer Hydrogelsäume die Normmörteldruckfestigkeit des Hochofenzements E ohne Metakaolin nach sieben Tagen besonders stark unter sein potentiellies Leistungsniveau abgesenkt sein. Eine weitgehende, mit

hoher Wahrscheinlichkeit diffusionsgesteuerte Transformation des Hydrogels in belastbare, nicht plastische Phasen und damit auch die Entwicklung hoher Normmörteldruckfestigkeiten dauert folgerichtig länger (Bild 5-14 A1-A2).

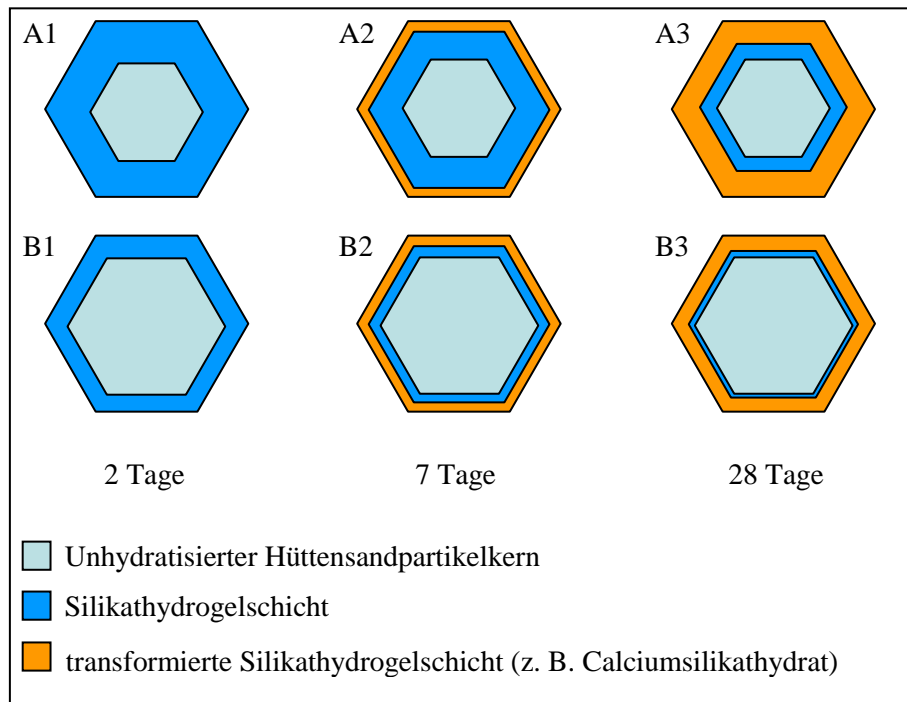


Bild 5-14: Schematische Darstellung der Silikathydrogeltransformation des korrodierenden Hüttensandes E während der Hydratation des Hochofenzements E (Reihe A: ohne Metakaolinzugabe; Reihe B: mit Metakaolinzugabe)

Die Bildung von Calciumsilikathydraten durch Diffusion von gelöstem Calcium in das Silikathydrogel stellt eine mögliche Geltransformation dar. Die Zugabe von Metakaolin kann jedoch bereits zu Beginn der Hydratation den Grad der Hüttensandglaskorrosion reduzieren. Dadurch wird die Masse und Schichtstärke des gebildeten Hydrogels verringert (Bild 5-14 B1). Eine weitgehende Umwandlung dieses Silikathydrogels in weniger plastische und damit mechanisch belastbare Phasen kann deshalb schneller erfolgen (Bild 5-14 B2-B3). Die Menge festigkeitsmindernden Hydrogels wäre unter diesen Bedingungen nach sieben Tagen Hydratation geringer als im metakaolinfreien Hochofenzement.

Die sehr starke relative Verbesserung der Normmörteldruckfestigkeit des Hochofenzements E vor allem nach 7-, aber auch noch nach 28-tägiger Hydratation lässt sich durch diesen mechanistischen Interpretationsansatz erklären. In der in Bild 5-15 dargestellten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der Bruchfläche eines sieben Tage hydratisierten vergleichbar leistungsschwachen Hochofenzements wird die Bedeutung starker Korrosionsschichten für die Gefügebelaubarkeit erkennbar. Diese Bruchfläche wurde durch Druckbelastung des entsprechenden Zementsteinkörpers erzeugt. Die durch Korrosion des Hüttensandglases erzeugten starken Säume aus Korrosionsprodukten stellen zumindest zum unhydratisierten Hüttensandpartikelkern einen schlechten Kontakt her. Die Kontaktzone ist somit eine Verbundschwachstelle im Zementsteingefüge. Auf der Zementsteinbruchfläche sind die Säume aus Korrosionsprodukten teilweise vom unhydratisierten Kern abgelöst und

legen diesen frei. Der schlechte Verbund zwischen der Hülle aus Korrosionsprodukten und dem noch nicht korrodierten Hüttensandpartikelkern verschlechtert damit auch die Zugbelastbarkeit des Zementsteins. Eine verringerte Zugbelastbarkeit des Gefüges in Verbindung mit den plastischen Eigenschaften der Hydrogelsäume führt zwangsläufig zu geringen Druckfestigkeiten [Wis 78].

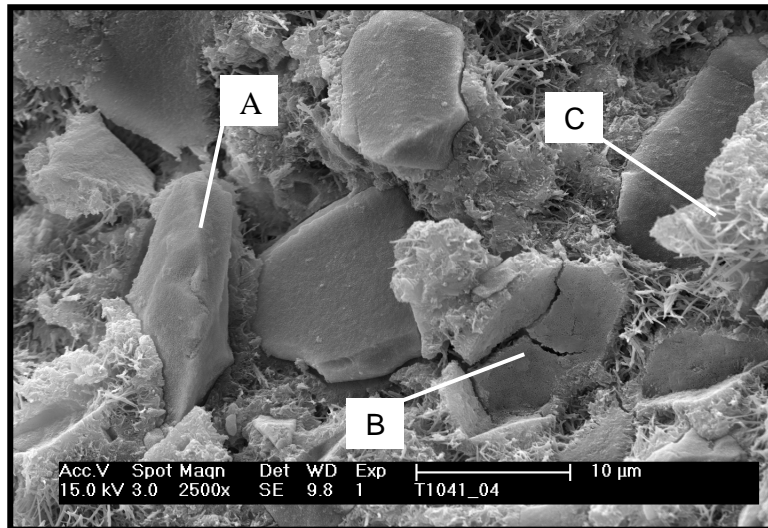


Bild 5-15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Zementsteinbruchfläche eines Hochofenzementes mit Hüttensand E nach 7-tägiger Hydratation.
A: nicht korrodierte Kern eines Hüttensandpartikels mit nahezu vollständig abgelöster Schicht aus Korrosionsprodukten; B: Schale aus Korrosionsprodukten, Hüttensandpartikelkern vollständig entfernt; C: Teil der Schicht aus Korrosionsprodukten noch am Partikelkern anhaftend

Der zeitliche Ablauf der Geltransformation prägt auch die langfristige Festigkeitsentwicklung von Hochofenzementmörteln. Die Bildung von plastischen Silikathydrogelphasen stellt offensichtlich eine frühe Weichenstellung für den weiteren Verlauf der Festigkeitsentwicklung dar. Beim Vergleich der Normmörteldruckfestigkeiten verschiedener Hochofenzemente wird deutlich, dass das Muster hoher und geringer Druckfestigkeiten oft bereits sehr früh definiert wird und auch im weiteren Verlauf der Hydratation erhalten bleibt (vgl. z. B. [Was 03-1]). Interessant ist bei dieser Betrachtung das abweichende Verhalten des Hochofenzementes C mit dem titandioxidreichen Hüttensand HS C. Zu frühen Hydratationszeiten ist seine Normmörteldruckfestigkeit im Hinblick auf seinen Silikatüberschuss (siehe Tabelle 5-2) besonders stark verringert (siehe auch Bild 18 in [Was 03-1]). Bis zu 28 Tagen entspricht seine Festigkeitsentwicklung der des Hochofenzements D mit dem deutlich silikatreicheren Hüttensand HS D. Erst zu späteren Hydratationszeitpunkten erhöht sich die Erhärtungsgeschwindigkeit dieses Hochofenzementmörtels [Was 03-1]. Die Hydrogelhypothese ist also möglicherweise nicht vollständig, wenn allein die Menge des gebildeten Hydrogels – abgeleitet aus dem berechneten Silikatüberschuss der Hüttensande – als Ursache für die Festigkeitsabsenkung zu Grunde gelegt wird. Die Frühfestigkeit des Hochofenzements C ist möglicherweise durch die speziellen Eigenschaften des von Hüttensand HS C erzeugten Silikathydrogels besonders stark verringert (vgl. auch [Was 03-1; Was 08-1]). Deshalb sollte die relative Verbesserung der Druckfestigkeit von Hochofenzement C infolge Bindung bzw. Vermeidung dieses speziellen Silikathydrogels aus

Hüttensand HS C durch Zugabe von reaktiven aluminiumhaltigen Additiven auch besonders stark ausgeprägt sein. In der Tat ist der relative Festigkeitsanstieg durch Metakaolinzugabe bei Hochofenzement C nach zweitägiger Hydratation mit 83 % stärker als z. B. beim Hochofenzement E (75 %) mit dem Hüttensand HS E, der den größten rechnerischen Silikatüberschuss besitzt (Bild 5-13, Tabelle 5-2). In logischer Konsequenz dieser Argumentation zeigt Hochofenzement Q mit dem titandioxidreichsten Hüttensand HS Q durch Metakaolinzugabe den größten Festigkeitszuwachs (91 %) nach zweitägiger Hydratation (Tabelle 3-1).

Die aus der Diskussion dieser Ergebnisse abzuleitende Arbeitshypothese zur Klärung des Titandioxideffekts (vgl. [Was 03-1]) lautet: Ein erhöhter Titandioxidgehalt im Hüttensand führt im hydratisierenden Hochofenzement zur Bildung von Silikathydrogelen mit besonders kritischen Eigenschaften im Hinblick auf die Druckbelastbarkeit des Hochofenzementsteins (s. Abschnitt 5.3).

5.2.4 Wirkung weiterer Additive

Am Beispiel von Hochofenzement Q wurde neben der Wirkung von Metakaolin (MK) auch der Einfluss von Calciumaluminatzement (CA) und Aluminiumhydroxid (AH) auf dessen Normmörteldruckfestigkeit untersucht (Bild 5-16; vgl. auch Tabelle 4-13 für HOZ O und HOZ P mit CA). Der Hochofenzement Q ohne Additiv stellt für den Vergleich der unterschiedlich dotierten Zemente die Ausgangssituation dar.

Das Inert-Additiv Kalksteinmehl (KS), mit dem die Verringerung des Hochofenzementanteils im Normmörtel durch Additiv-Zugabe simuliert werden soll, und auch AH haben keinen eindeutigen Einfluss auf die Früh- oder Endfestigkeit von Hochofenzement Q. Die frühfestigkeitserhöhende Wirkung der Additive MK und CA ist dagegen deutlich erkennbar.

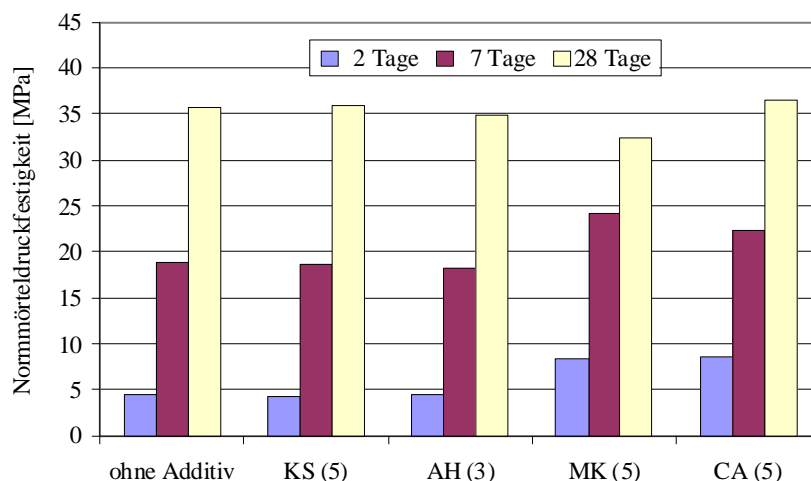


Bild 5-16: Normmörteldruckfestigkeit nach EN 196-1 von Hochofenzement Q ohne und mit Zugabe der Additive Kalksteinmehl (KS), Aluminiumhydroxid (AH), Metakaolin (MK), Calciumaluminatzement (CA) (Zahlenangaben in Klammern entsprechen den Dosierungen des Additivs in % bezogen auf die Masse des Hochofenzement/Additiv-Gemisches)

Klarer ist diese Wirkung in Bild 5-17 herausgearbeitet. Hier sind die Änderungen der Festigkeiten des Zements Q mit den Additiven gegenüber dem Zement Q ohne Additiv nach 2-, 7- und 28-tägiger Hydratation prozentual dargestellt.

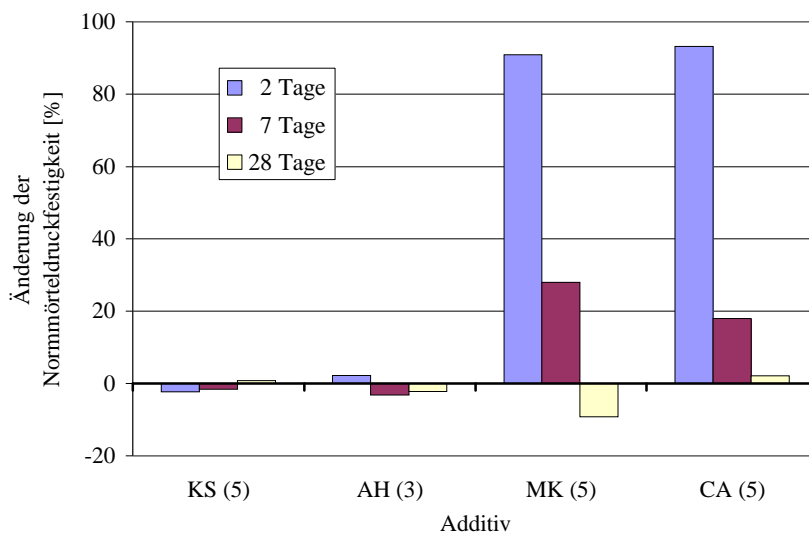


Bild 5-17: Prozentuale Änderung der Normmörteldruckfestigkeit nach EN 196-1 von Hochofenzement Q infolge Zugabe der Additive KS = Kalksteinmehl, AH = Aluminiumhydroxid, MK = Metakaolin, CA = Calciumaluminatzement gegenüber Hochofenzement Q ohne Additiv (Zahlenangaben in Klammern entsprechen den Dosierungen des Additivs in % bezogen auf die Masse des Hochofenzement/Additiv-Gemisches)

Die durch CA hervorgerufene Erhöhung der Normmörteldruckfestigkeit von Zement Q ist wie bei MK auf die frühen Hydratationszeiten beschränkt. MK und CA erhöhen gleichermaßen die 2-Tage-Festigkeit um über 90 %. Während jedoch die MK-Zugabe die 7-Tage-Festigkeit mit 28 % auf den für diesen Hydratationszeitpunkt höchsten Wert für alle Additive bringt, verringert sich die 28-Tage-Festigkeit gegenüber dem Zement Q ohne Additiv um ca. 10 %. Bei Zugabe von CA ist die 28-Tage-Festigkeit zwar annähernd unverändert (+ 2 %), die 7-Tage-Festigkeit ist jedoch nur um 18 % gegenüber dem CA-freien Zement erhöht. Die unterschiedliche Beeinflussung der 28-Tage-Festigkeit durch MK und CA ist möglicherweise auf das zusätzliche Angebot von Calcium aus CA zurückzuführen (s. Tabelle 5-1). Dies macht den Aufbau festigkeitsfördernder CSH-Phasen möglich. Somit ist theoretisch die Bindung von Silikathydrogel sowohl in Form von Alumosilikathydraten als auch in Form von CSH möglich. Die diffusionsgesteuerte Wandlung von Silikathydrogelen in CSH-Phasen verläuft wahrscheinlich langsamer als die oberflächliche Alumosilikathydrat-Bildung [Hen 78]. Außerdem stellt das mit dem Aluminium des CA gebildete Alumosilikathydrat auf der Geloberfläche auch für Calcium eine Diffusionsbarriere dar. Deshalb stellt sich eine Wirkung des Calciums bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aluminium erst spät ein.

Sowohl durch MK als auch durch CA wird die Druckfestigkeit der Hochofenzemente zu den frühen Hydratationszeitpunkten besonders stark erhöht. Nach der Silikathydrogelhypothese ist genau zu dieser Zeit die Existenz festigkeitsmindernden Silikathydrogels besonders wahrscheinlich. Auf diese Weise lässt sich - wie von den Zementherstellern angestrebt - die

Frühfestigkeit von leistungsschwachen Hochofenzementen deutlich verbessern, ohne jedoch gleichzeitig deren Endfestigkeit zu erhöhen.

5.2.5 Verifizierung der Hydrogelbindung

Ausschließlich die thermisch aktivierten und somit eigenständig reaktiven aluminiumhaltigen Additive MK und CA führen zu verbesserten Druckfestigkeiten. Dies führt zwangsläufig zu der Frage: Ist ein eigener Festigkeitsbeitrag dieser Additive Ursache für den Anstieg der 2- und 7-Tage-Festigkeit von Hochofenzement Q, oder beruht der beobachtete Effekt tatsächlich auf ihrer Reaktion mit dem gebildeten Silikathydrogel bzw. dessen Vermeidung? Für die Beantwortung dieser Frage soll wieder der Vergleich der sehr unterschiedlichen Hochofenzemente O, P und Q dienen.

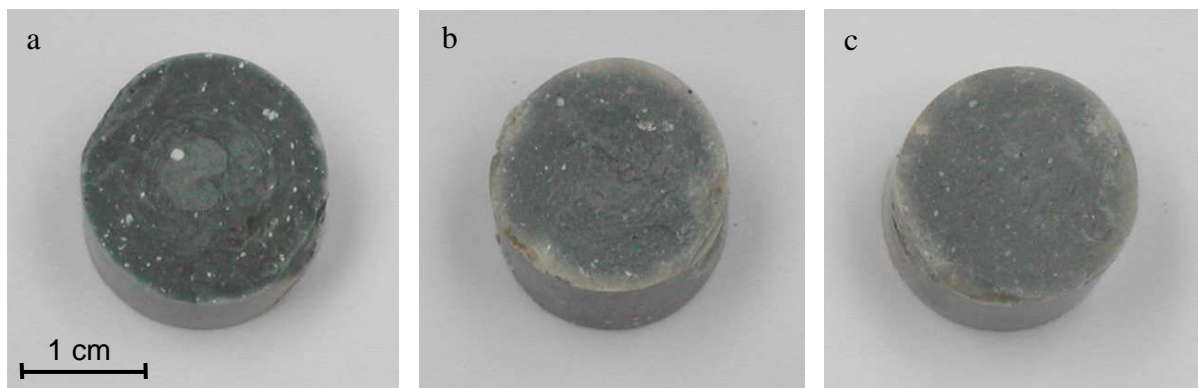


Bild 5-18: Bruchflächen hydratisierter zylindrischer Zementsteinproben der Hochofenzemente O (a), P (b) und Q (c) mit Zusatz von Metakaolin

Hüttensand HS O besitzt rechnerisch einen geringeren Silikatüberschuss (1,32 Mol-% Si) als die Hüttensande HS P (6,70 Mol-% Si) und HS Q (7,17 Mol-% Si). Deshalb sollte ein Verbrauch von MK bei Hochofenzement O schwächer ausgeprägt sein als bei den Zementen P und Q. Nach Zugabe von Wasser zur Mischung des Hochofenzements O mit 5 M.-% MK sind helle Aggregate von MK auf der Bruchfläche des erhärtenden Zementsteins zu sehen (Bild 5-18). Bei Hochofenzement P sind solche Aggregate weniger zahlreich und kleiner. Und bei Hochofenzement Q schließlich sind solche MK-Aggregate kaum noch zu erkennen. Wenn im Zementstein von Zement Q kein MK zu sehen ist, weil es durch die Umsetzung mit silikatreichem Hydrogel verbraucht wurde, dann sollte sich dies zudem in einer Verringerung des Hydrogelanteils im Zementsteingefüge bemerkbar machen. Im Gefüge des Hochofenzements O hingegen sollte eine solche Veränderung nur schwach ausgeprägt sein. Allerdings erweist sich die Erzeugung von Anschliffpräparaten von Hochofenzementsteinen unter Erhalt der wasserreichen Hydrogele für die rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen als sehr schwierig (siehe auch Abschnitt 5.1 und [Was 08-1]).

Bei Verwendung von Epoxidharzen für die Einbettung von hydrogelhaltigen Proben kommt es sogar zu einer heftigen Reaktion unter starker Gasentwicklung (wahrscheinlich Kohlenmonoxid). Bei Zugabe des noch flüssigen Gemisches aus Harz und Härter reagiert dieses wahrscheinlich mit dem Wasser der Hydrogele und substituiert dieses. Dabei dringt das

Harz im Falle hydrogelreicher Hochofenzemente tief in den Zementstein ein. In die harzreichen Zonen des so modifizierten Zementsteins sind dann all die zuvor in den Hydrogelen wassergebundenen Bestandteile der korrodierten Hüttensande eingebunden. Sie lassen sich mit Hilfe einer EDX-Analyse bei rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen gut nachweisen. Bei der Herstellung der nachfolgend beschriebenen Anschliffpräparate wurde diese Reaktion des Epoxidharzes mit den Silikathydrogelen bewusst in Kauf genommen, um die ursprünglichen Gefügeunterschiede besser herauszustellen. Die Bilder 5-19 und 5-20 zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Anschliffpräparaten des Zementsteins von Hochofenzement Q ohne bzw. mit MK nach zweitägiger Hydratation.

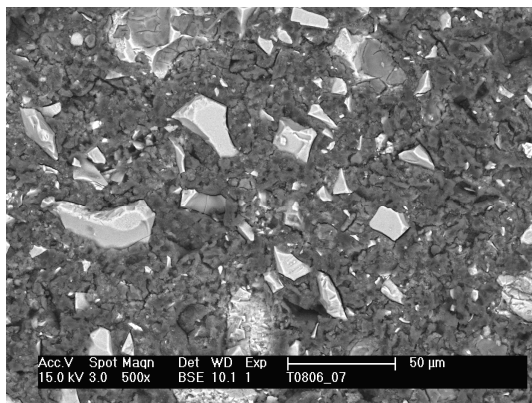


Bild 5-19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Anschliffpräparats des Zementsteins von Hochofenzement Q nach 2-tägiger Hydratation

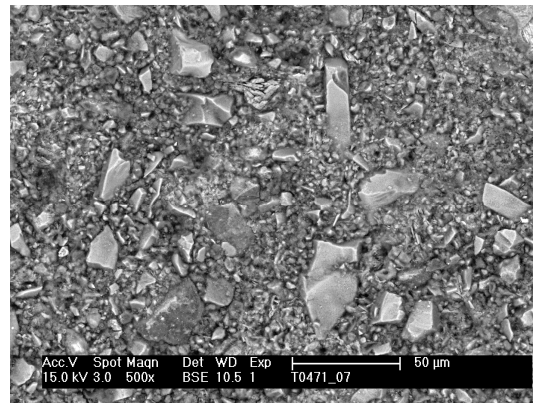


Bild 5-20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Anschliffpräparats des Zementsteins von Hochofenzement Q mit 5 M.-% Metakaolin nach 2-tägiger Hydratation

Die Oberflächen der Zementsteinanschliffe zeigen auch nach einer aufwendigen Anschliffprozedur noch ein ausgeprägtes Relief. Dies ist durch die großen Festigkeitsunterschiede zwischen Hüttensandpartikelkernen und der einbettenden Matrix aus Hydratationsprodukten bedingt. In Bild 5-19 stellen sich wesentliche Teile des Gefüges von Zement Q ohne MK als unstrukturierte Masse dar, in der vornehmlich grobe Hüttensandpartikel zu erkennen sind. Diese unstrukturierte Masse ist nach bisherigen Erkenntnissen das Ergebnis der weitgehenden Substitution des Wassers in silikatreichen Hydrogelen durch das verwendete Epoxidharz (s. o.). Durch Metakaolin wird das Gefüge deutlich verändert (Bild 5-20). Es erscheint feinkörniger strukturiert und auch kleinere, noch nicht vollständig korrodierte Hüttensandpartikel sind erkennbar. Harzrelikte konnten nicht nachgewiesen werden. Das Gefüge von Hochofenzement O erscheint im Vergleich zu Zement Q auch ohne Metakaolinzusatz besser strukturiert. Der Gefügewandel durch Metakaolin ist dementsprechend schwächer ausgeprägt (Bilder 5-21 und 5-22). Die unterschiedliche Wirkung von Metakaolin drückt sich also nicht nur in der Normmörteldruckfestigkeit der Hochofenzemente O und Q aus, sondern wird auch im Erscheinungsbild ihrer Zementsteingefüge sichtbar.

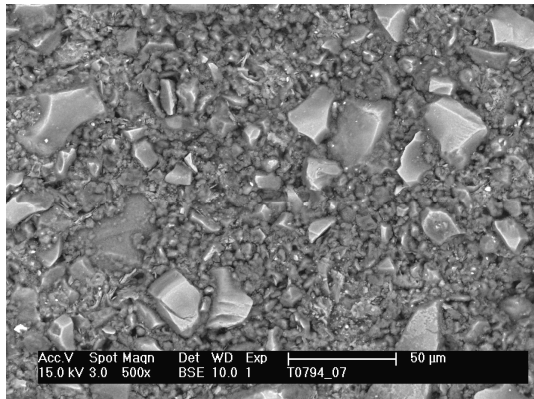


Bild 5-21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Anschliffpräparats des Zementsteins von Hochofenzement O nach 2-tägiger Hydratation

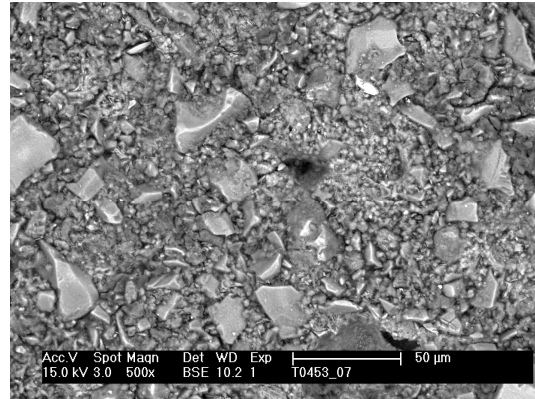


Bild 5-22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Anschliffpräparats des Zementsteins von Hochofenzement O mit 5 M.-% Metakaolin nach 2-tägiger Hydratation

In Abschnitt 4.3 wurde die Alkalimetallionenauslaugung der reinen Hüttensande in wässriger Suspension als Maß für die Hüttensandglaskorrosion eingeführt. Hüttensande wie HS C, die im Hochofenzement besonders gut auf Metakaolinzugabe reagieren, setzen beim Suspendieren in wässriger Lösung in Gegenwart von Metakaolin deutlich weniger Alkalien frei, als beim Suspendieren ohne Additiv in reinem Wasser (s. Bilder 4-30 und 4-31 in Abschnitt 4.3).

Der TiO_2 -reiche Hüttensand HS Q reagiert hingegen kaum mit reduzierter Alkalifreisetzung. Dieser Hüttensand korrodiert allerdings in reinem Wasser auch nur sehr schwach und Metakaolinzusatz zur Suspension hat darauf keinen Einfluss (s. Bilder 4-30 und 4-31 in Abschnitt 4.3 und Bilder 4-44 und 4-45 Abschnitt 4.4). Auch die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des suspendierten Hüttensandes Q bestätigen dies (s. Bilder 4-37 a - d in Abschnitt 4.3). Dennoch reagiert der Hochofenzement Q mit dem stärksten Festigkeitszuwachs nach zwei Tagen Hydratation auf den Zusatz von Metakaolin (s. Bild 5-13). Hüttensand HS Q neigt in Gegenwart von Wasser zur Abscheidung von sehr reinem Silikathydrogel, das von den Hüttensandpartikeln isoliert zu sein scheint (s. Bild 4-40 a -b in Abschnitt 4.3 und Bild 5-19). Möglicherweise erfolgt die Reaktion des Metakaolin mit Silikathydrogel hier nicht unter Abscheidung korrosionshemmender Schichten auf der Oberfläche der Hüttensandpartikel, sondern durch Bindung dieses im Gefüge verteilten hochreinen Silikathydrogels. Hinsichtlich des Einflusses von Metakaolin auf die Alkalifreisetzung sowie des Wasserbindevermögens sind die ebenfalls TiO_2 -reichen Hüttensande HS K und HS L dem Hüttensand HS Q sehr ähnlich (s. auch Abschnitt 4.3).

Bei Hüttensand HS O ist die Alkalifreisetzung durch Metakaolin nicht reduziert. Die Freisetzung von Kalium ist im Vergleich zur Suspendierung in reinem Wasser sogar etwas erhöht. Durch Metakaolinzugabe wird also auch in diesem Fall die Korrosion offenbar nicht beeinflusst. Die Korrosion von HS O führte tatsächlich auch nicht zu einer erkennbaren Silikatfreisetzung. Im Gegenteil waren die Korrosionsschichten um die Hüttensandpartikel sehr Calcium-reich (s. Bild 4-38 in Abschnitt 4.3). Silizium scheint bei der Korrosion dieses Hüttensandes in Calciumsilikat-Hydrogelen gebunden zu werden. Dafür steht ein Überschuss

an Calcium zu Verfügung (s. Bild 4-39 a). Diese Calciumsilikat-Hydrogele können schnell in mechanisch belastbare Calciumsilikathydrate überführt werden. Dies erklärt die sehr hohe Frühfestigkeit von Hochofenzement O und seine schwache Reaktion auf eine Metakaolinzugabe.

Durch den direkten Vergleich der Wirkung einer Metakaolinzugabe auf die Hydratation der Hochofenzemente O, P und Q wird deutlich, dass Metakaolin nicht unabhängig von der Hydratation des jeweiligen Zements, sondern mit dessen Bestandteilen bzw. Reaktionsprodukten reagiert. Besonders deutlich ist die Umsetzung von Metakaolin im Zementsteingefüge des Zements Q zu erkennen, dessen Hüttensand HS Q im Vergleich zu HS O und HS P nach der Hydrogelhypothese besonders viel freies Silikathydrogel erzeugen kann. Somit liegt der Schluss nahe, dass tatsächlich eine Umsetzung von Silikathydrogel mit den reaktiven Aluminaten erfolgt und ihr positiver Einfluss auf die Normmörteldruckfestigkeit nicht allein auf einen unabhängigen eigenen Festigkeitsbeitrag zurückzuführen ist.

5.2.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass sich die nach der Silikathydrogelhypothese (s. Abschnitt 5.1 und [Was 08-1]) bildenden plastischen und deshalb festigkeitsmindernden Hydrogele durch reaktive Aluminate binden lassen. Die Bindung der Silikathydrogele führt erwartungsgemäß zu einer Verbesserung der Frühfestigkeit der untersuchten Hochofenzemente. Vor allem bei Hochofenzementen mit sehr geringen 2-Tage-Festigkeiten ist der relative Festigkeitszuwachs besonders stark. Diese Hochofenzemente weisen auch den größten Silikatüberschuss auf. Damit ist der Silikatanteil gemeint, der nach stöchiometrischer Berechnung nicht durch den verfügbaren Aluminiumanteil (vgl. [Was 03-1; Was 08-1]) der Hüttensande in Form von Alumosilikathydraten oder durch den Calciumanteil der Hüttensande in Form von Calciumsilikathydraten gebunden werden kann. Bei den leistungsstarken Hüttensanden mit geringem Silikatüberschuss sind die Normmörteldruckfestigkeiten der daraus hergestellten Hochofenzemente nach kurzen Hydratationszeiten bereits relativ hoch. Da sie nicht zur Freisetzung von Silikathydrogelen neigen, ist auch die Verbesserung der Frühfestigkeiten durch die Zugabe reaktiver Aluminate bei diesen Hochofenzementen nur schwach ausgeprägt.

Die Verbesserung der Frühfestigkeit von leistungsschwachen Hochofenzementen gelingt, ohne gleichzeitig die Endfestigkeiten zu erhöhen. Das ist die logische Konsequenz aus der Tatsache, dass die Silikathydrogele vor allem nach kurzen Hydratationszeiten gebildet werden. Im Verlauf der weiteren Hydratation werden sie auch ohne reaktive Aluminate in weniger plastische Phasen transformiert. Das kann sowohl durch chemische Umwandlung der Hydrogele (z. B. in CSH-Phasen) oder schlicht durch fortschreitende Trocknung geschehen. Infolge dieser Transformationen verringert sich die negative Wirkung der Silikathydrogele auf die Druckfestigkeit des Hochofenzementsteins. Die Absenkung der Normmörteldruckfestigkeit von Hochofenzementen infolge der Entstehung von Silikathydrogelen und auch die Möglichkeit, die Druckfestigkeit durch Bindung der plastischen Silikathydrogele mit reaktiven Aluminaten zu verbessern, sind deshalb vor allem auf die frühen Phasen der Hydratation beschränkt.

Vor einer Übertragung dieser Forschungsergebnisse in die Praxis muss die Dauerhaftigkeit der mit Hochofenzementen gebundenen Baustoffe überprüft werden, wenn diese Zemente durch Zusatz reaktiver Aluminate verändert wurden.

Mit den in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnissen wurde die Silikathydrogelhypothese (s. Abschnitt 5.1) sowohl weiter untermauert als auch konsequent für die Verbesserung der Frühfestigkeit leistungsschwacher Hochofenzemente umgesetzt. Gleichzeitig wurde die Silikathydrogelhypothese erweitert. Die genaue Analyse des Verhaltens titandioxidreicher Hüttensande bzw. daraus hergestellter Hochofenzemente ergab, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht allein die Menge, sondern auch die Qualität der gebildeten Silikathydrogele für die Normmörteldruckfestigkeit entscheidend ist (vgl. auch [Was 08-1]). Je nach Zusammensetzung und Konsistenz der Gele kann das Ausmaß der Frühfestigkeitsminderung von Hochofenzementen offensichtlich zusätzlich verstärkt werden. Die daraus abzuleitende Arbeitshypothese zur Klärung des Titandioxideffekts wird in Abschnitt 5.3.4 behandelt.

5.3 Mechanismen der Hüttensandkorrosion und ihr Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung von Hochofenzementen

5.3.1 Einleitung

In Abschnitt 4.3 dieser Arbeit wurde deutlich, dass sich die untersuchten Hüttensande hinsichtlich der Mechanismen, in Wasser zu korrodieren, in Gruppen einteilen lassen. Eine erste grobe Einteilung lässt sich hinsichtlich des Ausmaßes der Wasseraufnahme unter Bildung von Hydrogelen vornehmen. Manche Hüttensande wie z. B. HS A, HS B, HS F, HS G, HS K, HS L und HS Q korrodieren nur sehr schwach (vgl. Abschnitt 4.3.1). Die übrigen Hüttensande HS C, HS D, HS E, HS H, HS I, HS J, HS O, und HS P korrodieren stärker und nehmen bei Kontakt mit Wasser bis zu annähernd 150 % (HS E) ihrer eigenen Masse Wasser auf. An dieser Stelle ist nochmals anzumerken, dass Hüttensand HS B bei früheren Suspendierversuchen ein deutlich höheres Wasserbindevermögen zeigte [Was 03-1]. Interessant, ist in diesem Zusammenhang die gute Vergleichbarkeit der Leistungsfähigkeit der Hüttensande HS B und HS O als Hochofenzementbestandteil sowie in Bezug auf ihren Energieinhalt. Die Einteilung der Hüttensande nach ihrem Wasserbindevermögen entspricht allerdings nicht streng ihrer Leistungsfähigkeit als Bestandteil von Hochofenzement in Bezug auf deren Normmörteldruckfestigkeit. So zeigt etwa Hüttensand HS Q in wässriger Suspension die geringste Wasseraufnahme und auch eine der geringsten Normmörteldruckfestigkeiten im Hochofenzement nach kurzen Hydratationszeiten. Wassing [Was 03-1] beschrieb, dass eine hohe Korrosionsneigung der Hüttensande im Hochofenzement zu einer geringen Normmörteldruckfestigkeit führt. Einzige Ausnahme war diesbezüglich HS C, der als Hochofenzementbestandteil zu einer geringeren Druckfestigkeit führte als HS B, obwohl HS B beim Suspendieren in Wasser mehr Wasser aufnahm als HS C. Hierbei ist interessant, dass Hüttensand HS C in der von Wassing [Was 03-1] untersuchten Reihe von fünf Hüttensanden den höchsten TiO_2 -Gehalt aufweist. HS Q besitzt in der in dieser Arbeit beschriebenen erweiterten Reihe von Hüttensanden den höchsten TiO_2 -Gehalt. Bei genauerer Analyse stellt sich sogar heraus, dass in der Reihe der schwach korrodierenden Hüttensande bis auf eine Ausnahme (HS J) alle Hüttensande vertreten sind, die einen erhöhten TiO_2 -Gehalt aufweisen. Ein erhöhter TiO_2 -Gehalt scheint also zwar einer Korrosion der Hüttensande, nicht aber einer geringen Frühfestigkeit entgegen zu wirken. Dennoch gibt es Hüttensande wie HS K und HS L, die trotz eines erhöhten TiO_2 -Gehalts eine hohe Frühfestigkeit im Hochofenzement unterstützen.

Nach der ersten Unterteilung in stark und schwach korrodierende Hüttensande müssen für eine weitergehende Differenzierung der Korrosionsreaktionen von Hüttensanden in Wasser ihre chemische Zusammensetzung und ihr Energieinhalt berücksichtigt werden. Neben dem Zusammenspiel zwischen den Bestandteilen Magnesium, Aluminium und Silizium (s. [Was 03-1], Abschnitte 5.1 und 5.2) soll nun auch das Element Titan in die Analyse des Korrosionsverhaltens von Hüttensanden einbezogen werden. Seine prägende Rolle im Gesamtgeschehen deutete sich nicht allein in den Abschnitten 4 sowie 5.1 und 5.2 dieser Arbeit an, sondern ist bereits seit etwa 100 Jahren Gegenstand intensiver Diskussion um die Qualität von Hüttensanden. Bislang schien dieses Element stets Ursache für ein besonderes Hydratationsgeschehen zu sein. In diesem Abschnitt soll jedoch versucht werden, die Rolle des Titans in das Gesamtgeschehen der Hydratation von Hüttensanden einzuflechten.

Diese oben vorgenommene Analyse macht deutlich, dass die Qualität von Hüttensanden als Zementbestandteil die Summe eines komplexen Zusammenspiels ihrer verschiedenen chemischen Bestandteile sowie physikalisch-chemischer Größen wie ihrem Energieinhalt ist. Nachfolgend sollen die wesentlichen Einflussgrößen in eine Wirkbeziehung gesetzt werden,

um daraus zusammen mit den in den Abschnitten 4 sowie 5.1 und 5.2 erarbeiteten Informationen ein Gesamtbild der Hüttensandhydratation zu zeichnen. Die bisher erarbeiteten Fakten sollen dabei zunächst für eine schematische Gruppierung der Hüttensande in Bezug auf ihre Wirkung auf die Frühfestigkeit von Hochofenzementen genutzt werden.

5.3.2 Ursachen für geringe Hochofenzementfrühfestigkeiten

Die Qualität von Hüttensanden wird bei diesen Betrachtungen anhand der Festigkeitsentwicklung der daraus hergestellten Hochofenzemente definiert und soll sich aus den Ergebnissen der Untersuchungen in Abschnitt 4 ableiten. Dabei wird nun nicht mehr allein nach den Ursachen für eine geringe Frühfestigkeit gefragt, sondern auch die Ursachen für die bereits in Abschnitt 5.2 aufgeworfene Frage nach den Mechanismen für die unterschiedliche weitere Festigkeitsentwicklung der einzelnen Hochofenzemente soll hier vertieft diskutiert werden.

In der nachfolgenden tabellarischen Übersicht (Tabelle 5-2) wird die Normmörtelfrühfestigkeit der untersuchten Hochofenzemente in einem ersten Schritt mit starker bzw. schwacher Korrosion – gemessen an der Wasseraufnahme (s. Abschnitt 4.3.1, Bild 4-25) – der Hüttensande in Beziehung gesetzt.

Tabelle 5-2: Gegenüberstellung von Hüttensandeigenschaften und Normmörtelfrühfestigkeiten der daraus hergestellten Hochofenzemente (HOZ)

Intensität der Korrosion	Einflussgrößen					Normmörtel-frühfestigkeit des HOZ	Hüttensande (HS)
	Al _{nh}	SiÜb	TiO ₂	krist	LöWä		
stark	+	-	-	-	+	++	O, (B)
	+	+	-	-	+	+	P
	-	++	-	-	-	-	D, E
	-	+	-	(+)	-	+	H
	-	+	-	+	-	+	I
	-	+	+	-	-	-	C
	-	+	+	+	-	-	J
schwach	++	-	-	-	+	++	A, (B)
	++	-	+(+)	-	-	++	K, L
	+	+	+(+)	-	-	+	F, G
	+	+	++	-	+	-	Q

HOZ I zeigt nach 7 Tagen eine sehr geringe Normmörteldruckfestigkeit.

Außerdem dienen die bislang als Einflussgrößen für die beobachteten Korrosionserscheinungen abgeleiteten Wechselwirkungen zwischen den chemischen Bestandteilen der Hüttensande als zweites Gruppierkriterium. Dabei werden vor allem der Aluminiumüberschuss (Al_{nh}, s. Tabelle 5-4) nach rechnerischem Abzug des in der Hydrotalcit-ähnlichen Phase gebundenen Aluminiums sowie der Siliziumüberschuss (s. Tabelle 5-4) berücksichtigt (vgl. Abschnitt 5.1, [Was 03-1] und [Was 08-1]). Schließlich sollen die bislang nur in geringem Maße diskutierten möglichen Auswirkungen eines erhöhten TiO₂-Gehaltes (TiO₂), eines erhöhten Anteils bereits kristallin bzw. teilkristallin (krist) erscheinender Partikel sowie eines anhand der Lösungswärme (LöWä) bemessenen Energieinhaltes der (nicht suspendierten) Hüttensande das Gruppierschema verfeinern. Die einzelnen Eigenschaften der Hüttensande und die Normmörtelfrühfestigkeiten der daraus hergestellten Hochofenzemente werden lediglich qualitativ als stark („++“), mittel („+“) oder schwach („-“) ausgeprägt charakterisiert. Für eine genauere Auswertung und die

Einbeziehung der Normmörteldruckfestigkeit nach längerer Hydratationszeit in diese Auswertung der Untersuchungsergebnisse sind die zugrunde gelegten Daten in Tabelle 5-3 nochmals zusammengefasst.

Tabelle 5-3: Al_{nh} -Anteil [Mol-%] und Siliziumüberschuss (SiÜb) [Mol-%] der Hüttensande (HS) (vgl. Abschnitt 5.1, und [Was 03-1] und [Was 08-1]) sowie die Normmörteldruckfestigkeiten der daraus hergestellten Hochofenzemente nach 2, 7 und 28 Tagen (d) [MPa]

HS	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	O	P	Q
Al_{nh}	13,1	11,0	6,7	4,0	2,7	7,7	8,1	4,6	5,1	5,2	10,8	11,3	8,8	8,0	7,6
SiÜb	-4,8	0,2	5,4	9,9	13,1	6,6	6,6	7,1	5,9	7,3	0,4	-0,7	1,3	6,7	7,2
2 d	15,2	13,1	5,3	4,8	3,8	6,6	9,1	7,5	9,1	5,7	12,0	12,9	15,6	7,7	4,4
7 d	29,2	27,5	20,7	20,1	14,1	25,1	24,7	23,1	14,5	20,4	28,5	29,7	31,8	24,7	18,9
28 d	41,4	38,4	35,9	31,3	26,6	39,0	39,4	33,8	35,3	32,6	39,5	40,2	42,1	37,2	35,7

Aus Tabelle 5-2 ist abzuleiten, dass eine hohe Normmörtelfrühfestigkeit nur dann erzeugt wird, wenn ein geringer Silikatüberschuss besteht. Dies ist bei den Hochofenzementen mit den Hüttensanden HS A, HS B, HS K, HS L und HS O der Fall. Somit ist das Potenzial zur Bildung von Silikat-reichen Hydrogelen die maßgebliche Stellgröße für die Frühfestigkeit (vgl. auch Abschnitt 5.1). Wenn kein rechnerischer Silikatüberschuss vorliegt, führt auch ein erhöhter TiO_2 -Gehalt der Hüttensande nicht zu sehr tiefen Frühfestigkeiten (HS K und HS L). Der Al_{nh} -Anteil ist zweitrangig, zumal er bereits in die Berechnung des Silikatüberschusses eingeflossen ist und somit eine Ursache für den jeweils gegebenen Silikatüberschuss ist (vgl. aber folgenden Absatz hinsichtlich der Hüttensande HS F und HS G).

Eine geringe Frühfestigkeit erzeugen Hochofenzemente mit Hüttensanden, die einen sehr hohen Silikatüberschuss besitzen. Dies sind die Hüttensande HS D und HS E. Liegt der Silikatüberschuss auf mittlerem Niveau, können mittlere Frühfestigkeiten noch erreicht werden, wenn nicht gleichzeitig ein mittlerer oder hoher TiO_2 -Gehalt im Hüttensand vorliegt. Ein mittlerer TiO_2 -Gehalt lässt nur dann noch mittlere Normmörtelfrühfestigkeiten zu, wenn auch der Al_{nh} -Anteil der Hüttensande auf mittlerem Niveau liegt (HS F und HS G). Im Fall von Hochofenzement HOZ Q kann dem sehr hohen TiO_2 -Gehalt des Hüttensandes HS Q dadurch allerdings nicht mehr entgegengesteuert werden. Eine hohe Lösungswärme der Hüttensande geht bei den Hüttensanden HS A, HS B und HS O mit einer hohen und bei HS P mit einer mittleren Frühfestigkeit einher. Die bekannte negative Wirkung eines hohen TiO_2 -Gehaltes wie bei HS Q auf die Frühfestigkeit von Hochofenzementen kann jedoch durch einen hohen Energieinhalt nicht vollständig kompensiert werden.

5.3.3 Leistungsschwächung von Hüttensanden durch kristalline Ausscheidungen

Die Entwicklung der Normmörteldruckfestigkeit von Hochofenzement HOZ I ist insofern bemerkenswert, als er in der Gruppe der HOZ H, I und J nach 2 Tagen Hydratation eine gute mittlere Druckfestigkeit zeigt, allerdings nach 7 Tagen lediglich eine Druckfestigkeit wie HOZ E mit dem leistungsschwächsten aller untersuchten Hüttensande erreicht (s. Tabelle 5-4). Die 2-Tage-Festigkeit von HOZ I ist jedoch doppelt so hoch wie die von HOZ E. Dieser starke Einbruch der Festigkeit nach 7 Tagen Hydratation ist bei Hochofenzementen mit TiO_2 -armen Hüttensanden untypisch. Ungewöhnlich ist bei den sehr ähnlich zusammengesetzten

(s. Tabelle 3-1) drei Hüttensanden HS H, HS I und HS J aber auch der hohe Anteil an Partikeln mit auffälligen, kristallin anmutenden Ausscheidungen. Vor allem bei HS I sind solche Partikel sehr zahlreich. In Anschliffpräparaten von hydratisierten Zementsteinen der Hochofenzemente H, I und J sind diese Partikel sehr gut zu erkennen (s. Bilder 5-23 a - b). Die chemische Zusammensetzung der rasterelektronenmikroskopisch auf den angeschliffenen Partikeloberflächen differenzierbaren Phasen ist jedoch nur marginal unterschiedlich (s. Bilder 5-24 a - b).

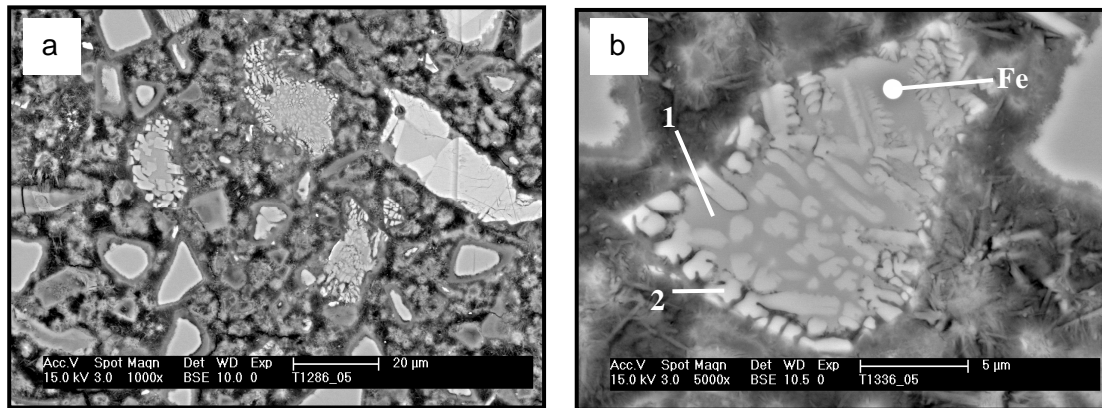


Bild 5-23 a - b: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Anschliffpräparaten des Zementsteins von Hochofenzement HOZ I nach 7-tägiger Hydratation (EDX-Punktanalysen zu den mit „1“ und „2“ gekennzeichneten Phasen in Bild 5-23 b: s. Bilder 5-24 a und b)

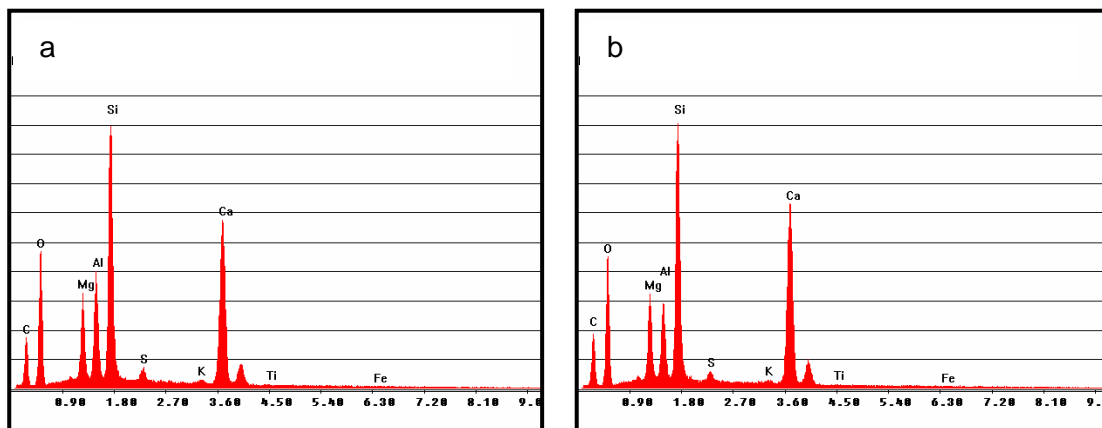


Bild 5-24 a - b: EDX-Punktanalysen zu den mit „1“ und „2“ gekennzeichneten Phasen in Bild 5-23 b

Sehr typisch für diese Partikel ist jedoch die offensichtlich bevorzugte Auflösung der in Bild 5-23 b mit „1“ gekennzeichneten Phase, in die die Partikel der Phase „2“ eingebettet sind. Phase „2“ kann sich einer Auflösung offensichtlich besser widersetzen. Die Existenz eines großen Anteils solcher in verschiedene Phasen differenzierter Partikel zeigt, dass in der flüssigen Hochofenschlacke unmittelbar vor der Granulation bereits erste Differenzierungen dieser Art vorgelegen haben, die sich spätestens bei Kontakt mit Wasser in der in den Bildern 5-23 a und b erkennbaren Weise darstellen. Der im Hochofenzement HOZ I verarbeitete Hüttensand enthält in der Gruppe der Hüttensande HS H, HS I und HS J die meisten derartig differenzierten Partikel. HOZ I ist auch der Hüttensand, der im angeschliffenen Zementstein besonders viel reines Silikathydrogel zeigt. Diese großen Mengen freien Silikathydrogels wurden für die sehr geringen 7-Tage-Festigkeiten von HOZ I verantwortlich gemacht (s. Abschnitt 5.1). Das im Vergleich zum TiO_2 -reichen HOZ Q verzögerte Einbrechen der Festigkeit von HOZ I könnte damit zusammenhängen, dass die selektive Auflösung der in Bild

5-23 b erkennbaren verschiedenen Phasen erst spät einsetzt. An durch Druckbelastung entstandenen Gefügebruchflächen des Hochofenzementsteins von HOZ I sind die in Bild 5-23 b mit „2“ gekennzeichneten Substrukturen als Relikte der ursprünglichen Hüttensandpartikel deutlich zu erkennen (s. Bild 5-25, z. B. durch Pfeile markierte Strukturen). Die in Bild 5-23 b mit „1“ gekennzeichnete Zwischenmasse ist offensichtlich weitgehend aufgelöst und hat diese Substrukturen freigelegt. Das innere Gefüge der teilkristallin differenzierten Partikel von HS I wird auf diese Weise zerstört und schwächt das Zementsteingefüge zusätzlich. Durch diese beiden Faktoren – Hydrogelbildung und innere Partikelschwächung – erklärt sich die besonders geringe Normmörteldruckfestigkeit von Hochofenzement HOZ I nach 7 Tagen Hydratation.

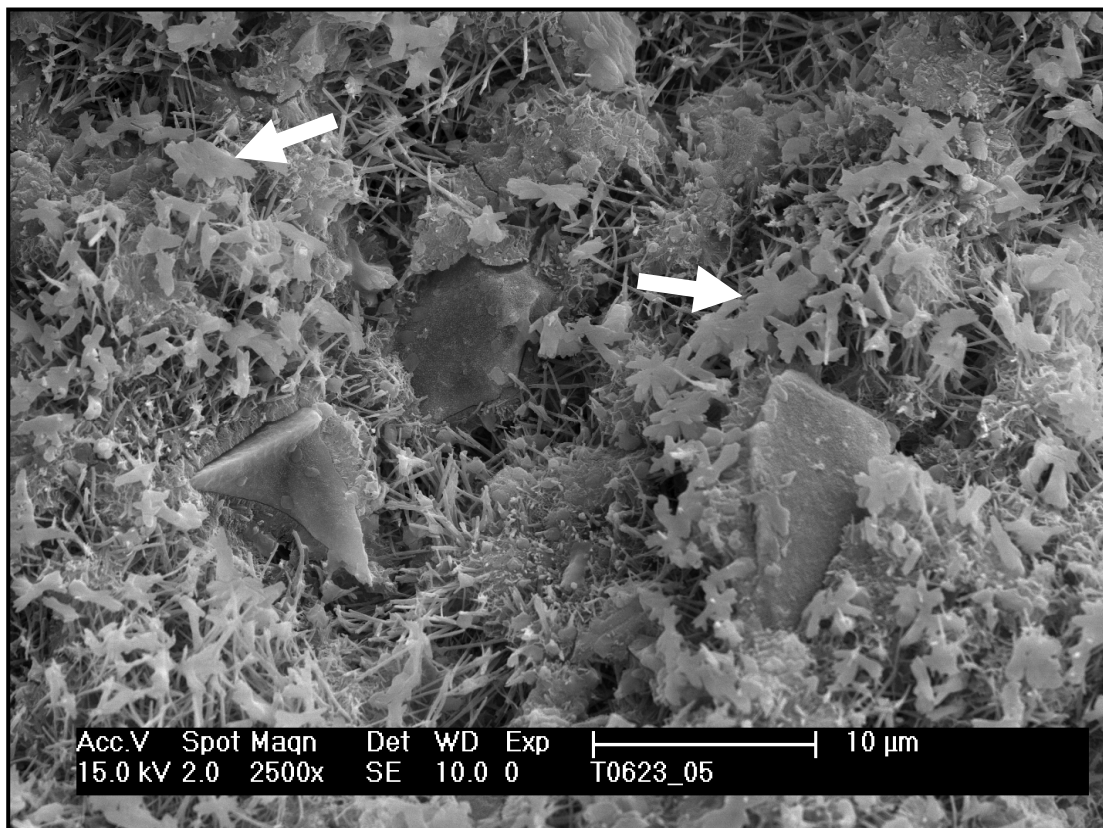


Bild 5-25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Bruchflächen des Zementsteins von Hochofenzement HOZ I nach 7-tägiger Hydratation

Wenn die Keimbildung für die Differenzierung in verschiedene Phasen bei den Hüttensanden HS H, HS I und HS J bereits vor der Granulation der entsprechenden flüssigen Hochofenschlacken erfolgen konnte, dann sollten speziell diese Hüttensanden durch den Kontakt mit Wasser während ihrer Suspendierung eine deutlich geringere Erhöhung ihres Energieinhaltes erfahren als alle anderen nicht (teil-)kristallinen Hüttensande (abgesehen von den von vornherein energiereichen Hüttensanden). Denn dieser zunächst überraschende Anstieg des Energieinhaltes wurde in Abschnitt 4.1.4 der erforderlichen Keimbildungsarbeit vor einer Kristallisation zugeschrieben. Tatsächlich wurde bei diesen drei Hüttensanden der geringste Unterschied zwischen den Lösungswärmen des Hüttensandes und des entsprechenden Filterkuchens nach der Suspendierung in Wasser festgestellt (s. Abschnitt 4.1.4). Der reine Hüttensand HS I hat im Vergleich zu HS H und HS J wahrscheinlich deshalb den höchsten Energieinhalt, weil die Schlacke zur Kristallisation neigt und deshalb bei

höherer Temperatur granuliert werden muss. Die Erhöhung seines Energieinhalts bei der Suspendierung in Wasser ist trotz seiner bereits starken Ausprägung kristalliner Anteile größer als bei HS H, weil er die durch die erhöhte Schmelztemperatur unterdrückte Keimbildung bei Kontakt mit Wasser nachholt. Der höhere Energieinhalt des Filterkuchens von HS J nach Suspendierung in Wasser ist auf die keimbildungsfördernde Wirkung seines erhöhten TiO_2 -Gehaltes zurückzuführen, wie sie deutlich auch bei den TiO_2 -reichen Hüttensanden HS F, HS G, HS K und KS L zu erkennen ist (s. Bild 4-7).

5.3.4 Ableitung einer Hypothese zum Titandioxid-Effekt

In Abschnitt 5.3.3 wurde die prinzipielle Vergleichbarkeit der Hydratationsreaktionen von teilkristallinen und TiO_2 -reichen Hüttensanden unterstrichen. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Hüttensandtypen scheint zu sein, dass bei den teilkristallinen Hüttensanden die Keimbildung und wahrscheinlich auch eine Teilkristallisation bereits unmittelbar vor der Granulation der noch flüssigen Hochofenschlacke zum Hüttensand erfolgt. Die durch die Kristallisation erzeugte Stabilität der teilkristallinen Hüttensandpartikel führt zu einer etwas verzögerten Hydratation dieser Partikel, wie in Abschnitt 5.3.3 am Beispiel von Hüttensand HS I diskutiert. Deshalb erfolgt die Schwächung der Hüttensandpartikel durch selektive Auflösung der unstrukturierten Zwischenmasse (s. Abschnitt 5.3.3, Bild 5-23 b) und die Freisetzung von Silikahydrogel in die Zementsteinmatrix etwas verzögert, mit dem Ergebnis einer ebenfalls verzögerten Verringerung der Normmörteldruckfestigkeit.

Bei TiO_2 -reichen Hüttensanden ist anhand ihrer erhöhten Reindichte (s. Abschnitt 2.5, Bilder 2-10 a, b und Abschnitt 4.1.3) eine bereits erfolgte räumliche Annäherung der chemischen Bestandteile abzuleiten. Eine so starke Phasenausprägung wie z. B. bei Hüttensand HS I ist aber offenbar noch nicht gegeben. Allenfalls zeigen die Oberflächen der noch nicht gemahlenen TiO_2 -reichen Hüttensande möglicherweise aufgrund ihrer Restfeuchte eine beginnende Umwandlung in kristalline Phasen. Am Beispiel von Hüttensand HS Q wurde gezeigt, dass diese Umwandlung auch tatsächlich besonders stark auf den Oberflächen der dunklen, TiO_2 -reicheren Partikel ausgeprägt ist (s. Bilder 4-5 a - f). Hier stellt sich also die Frage, ob TiO_2 -reiche Hüttensande erst beim Kontakt mit Wasser die durch das keimbildungsfördernde TiO_2 quasi vorgespannten Kristallkeimvorstufen in Kristallkeime überführen. Eine solche Mineralisation von Gläsern zu Glaskeramik wurde bereits in Abschnitt 2.3 erläutert. Die dafür zu erbringende Keimbildungsarbeit kann erklären, warum vor allem beim Suspendieren TiO_2 -reicher Hüttensande trotz augenscheinlich geringer Korrosion ihr Energieinhalt verhältnismäßig stark erhöht wird. Auch TiO_2 -arme Hüttensande wie HS E erfahren bei ihrer Suspendierung in reinem Wasser eine solche Erhöhung ihres Energieinhaltes (Abschnitt 4.1.4, Bild 4-7). Allerdings ist ihre Korrosionsneigung und ihre chemische Umsetzung deutlich stärker ausgeprägt als bei TiO_2 -reichen Hüttensanden. Bezogen auf ihre Korrosionsneigung – bemessen an ihrem Wasserbindevermögen (vgl. Abschnitt 4.3.1, Bild 4-25) – ist ihr Energiezuwachs mit Ausnahme der Hüttensande HS H, HS I und HS J deutlich geringer als bei den TiO_2 -reichen Hüttensanden (s. Bild 5-26).

Prinzipiell kann neben der kinetisch gelenkten Keimbildung auch die Bildung von instabilen Phasen aus den chemischen Bausteinen der Hüttensande, die nicht in die Keimbildung einbezogen sind, den Energieinhalt der Hüttensande während ihrer Suspendierung erhöhen. Solche Phasen können die bereits beschriebenen Hydrogele selbst sein. Werden diesen Phasen attraktive Reaktionspartner angeboten, dann können sie energieärmere Reaktionsprodukte bilden. Auf diese Weise lässt sich die gemessene Energiezunahme u. U. auf den

Keimbildungsanteil bereinigen, denn dieser ist ein rein Hüttensandglas-interner Prozess. Um diesen Gedanken experimentell zu überprüfen, wurde den Hüttensanden CaSO_4 in Form einer kalt gesättigten Gips-Lösung angeboten, mit der die Hüttensande anstelle reinen Wassers suspendiert wurden (s. Abschnitt 4.3.1).

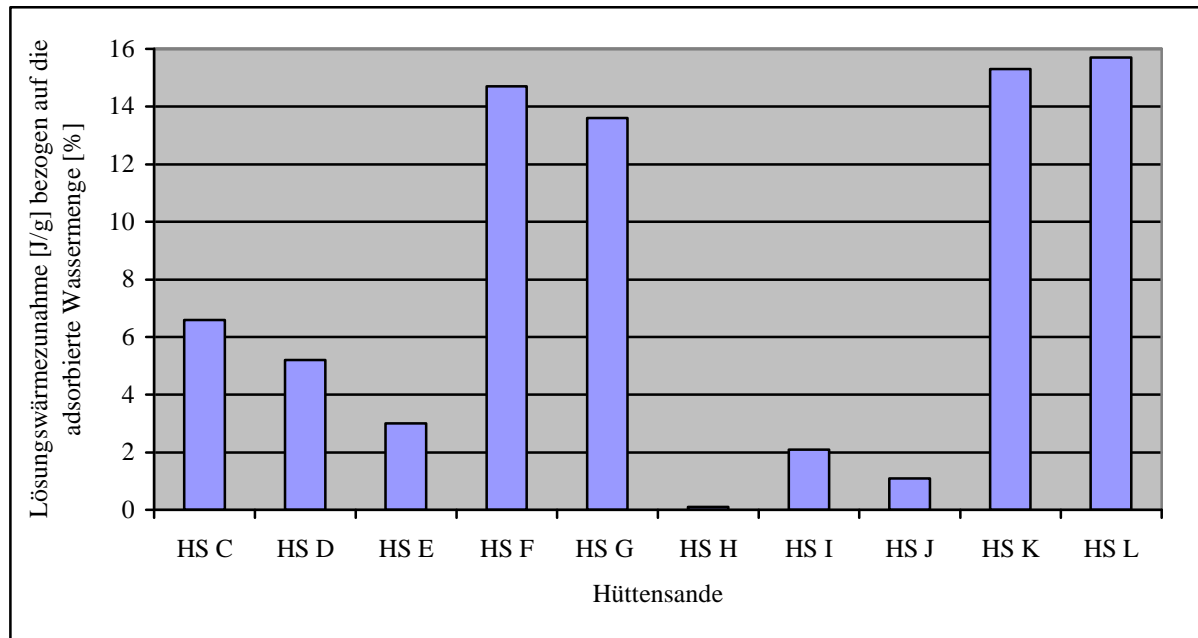


Bild 5-26: Zunahme der Lösungswärme der Hüttensande bei Suspendierung in reinem Wasser bezogen auf den Korrosionsgrad der Hüttensanden (bemessen an der adsorbierten Wassermenge in % der Hüttensandmasse (vgl. Abschnitt 4.1.4, Bild 4-7))

Tatsächlich zeigen nach ihrem Suspendieren in kalt gesättigter Gips-Lösung vor allem die Hüttensande einen Zuwachs an Lösungswärme, die in reinem Wasser nur schwach korrodieren, d. h. beim Suspendieren nur wenig Wasser aufnehmen (s. Bild 5-27).

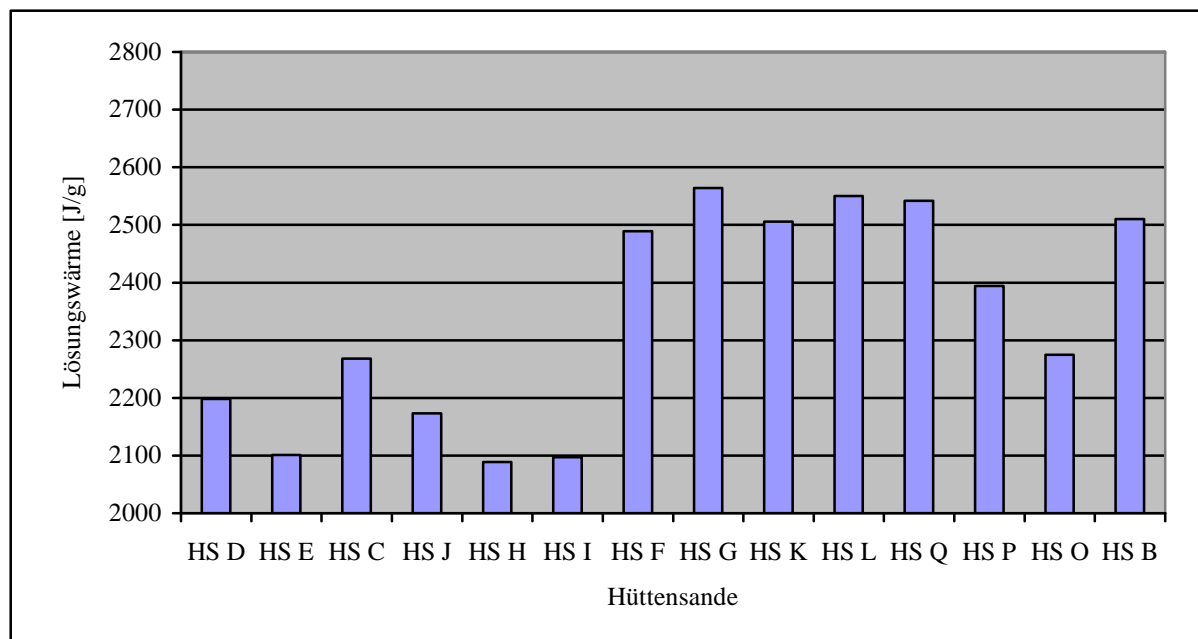


Bild 5-27: Lösungswärme der Filterkuchen aus den Suspensionen der Hüttensande in kalt gesättigter CaSO_4 -Lösung (Ordinate verkürzt; Reihung der Hüttensande entsprechend Bild 4-7)

Die Bilder 5-27 und 5-28 zeigen allerdings auch, dass die Lösungswärmezunahme eines Hüttensandes beim Suspendieren in Wasser nicht allein eine Funktion seines TiO_2 -Gehaltes ist. Die Granulationsbedingungen spielen ebenfalls eine entscheidende Rolle. Wie am Beispiel des bereits teilkristallisierten Hüttensandes HS I (s. o.) diskutiert, wird durch eine relativ geringe Temperatur der Schlacke unmittelbar vor der Granulation bereits eine Phasendifferenzierung möglich. Die Neigung zur Kristallkeimbildung und die damit verbundene Energiezunahme sind deshalb nur gering. Die Hüttensande HS C und HS J – beide enthalten mehr als 1 M.-% TiO_2 – zeigen wahrscheinlich aus diesem Grunde einen im Vergleich zu anderen TiO_2 -reichen Hüttensanden relativ geringen Anstieg ihrer Lösungswärme durch das Suspendieren in Wasser. Auch Hüttensand HS J enthält wie HS I einen hohen Anteil bereits phasendifferenzierter Partikel. Hüttensand HS C ist der poröseste (schaumigste) aller untersuchten Hüttensande. Das heißt, er war im geschmolzenen Zustand und bei seiner Granulation stets ausreichend kühl und zähflüssig, um nicht stark zu entgasen. Unter Umständen war auch die relativ kühle Schmelze von HS C in der Lage, bereits vor der Granulation durch Glas-in-Glas-Entmischung eine Phasendifferenzierung bzw. Keimbildung einzuleiten. Im Gegensatz zu HS I und HS J konnte eine solche Phasendifferenzierung bei HS C rasterelektronenmikroskopisch jedoch nicht beobachtet werden.

Bei ihrer Suspendierung in Wasser zeigen sowohl solche TiO_2 -reichen Hüttensande, die wie HS Q eine geringe oder wie HS F und HS G eine mittlere Frühfestigkeit erzeugen, als auch leistungsstarke Hüttensande wie HS K und HS L nur eine geringe Korrosionsneigung (s. Abschnitt 4.3.1, Bild 4-25). Die Partikel TiO_2 -reicher Hüttensande korrodieren also nicht vorrangig unter Ausprägung starker Schichten aus Korrosionsprodukten. Dennoch können Hüttensande wie HS Q die Frühfestigkeit von Hochofenzementen drastisch reduzieren, das heißt sie zeigen den Titandioxid-Effekt. Dieser Effekt wird jedoch nicht ausgeprägt, wenn der berechnete Silikatüberschuss (s. Tabelle 5-4) wie im Falle der Hüttensande HS K und HS L nur sehr gering ist. Der Aluminiumgehalt dieser Hüttensande ist groß genug, um Silikat weitgehend zu binden und dessen Freisetzung als plastisches Hydrogel zu vermeiden (vgl. Abschnitt 5.1). Werden die Hüttensande in Metakaolin-haltigem Wasser suspendiert und auf diese Weise „von außen“ mit Aluminium versorgt, dann reagieren die Hüttensande HS C und HS I und vor allem HS J mit einer stark reduzierten Wasserbindung (s. Bild 4-27 in Abschnitt 4.3.1). Damit gleichen sich diese Hüttensande den grundsätzlich schwach korrodierenden Hüttensanden HS A, HS B, HS K und HS L mit geringem Silikatüberschuss (s. o.) bzw. den Hüttensanden HS F, HS G und HS Q mit mittlerem Silikatüberschuss und gleichzeitig erhöhtem TiO_2 -Gehalt an, deren Wasserbindevermögen durch Metakaolin nicht beeinflusst wird. Dennoch reagiert der Hochofenzement HOZ Q auf eine Metakaolin-Zugabe mit einer sehr deutlichen Verbesserung seiner 2-Tage-Druckfestigkeit. Die Silikatbindung erfolgt beim Hüttensand HS Q also nicht unter Ausprägung von korrosionshemmenden Alumosilikathydratschichten auf den Oberflächen der Hüttensandpartikel, sondern unabhängig von den Partikeln. Allerdings ist in Anschliffpräparaten von Filterkuchen aus wässrigen Suspensionen des Hochofenzementsteins des TiO_2 -reichsten Hüttensandes HS Q kein Silikathydrogel zu finden. Wie bereits in Abschnitt 5.2 diskutiert reagiert ein eventuell vorhandenes wasserreiches Silikathydrogel mit dem für die Anschliffpräparation verwendeten Einbettharz. Die in der Gesamtgelmasse neben Wasser vorhandenen wahrscheinlich nur relativ geringen Mengen Silikat lassen sich deshalb kaum nachweisen. In dem in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Experiment mit einem schnell härtenden Kleber konnte jedoch das wie prognostiziert sehr reine, von HS Q freigesetzte Silikathydrogel detektiert werden (s. auch Bilder 4-40 a und b). Das Silikathydrogel dieses TiO_2 -reichen Hüttensandes ist also offensichtlich nicht an die Hüttensandpartikel in Form von Gelhüllen gebunden, sondern scheint von den Hüttensandpartikeln abgelöst zu sein. Somit ist die positive Reaktion des

Hochofenzements HOZ Q auf Metakaolin tatsächlich mit der Bindung dieses freien Silikathydrogels zu erklären.

Die ebenfalls sehr starke Reaktion des Hüttensandes HS I auf Metakaolin in wässriger Suspension ist somit wahrscheinlich ebenfalls auf die Bindung des auch im Zementstein von HOZ I in großen Mengen nachgewiesenen freien Hydrogels zurückzuführen (s. Abschnitt 5.1). Bei diesem Hüttensand muss gleichzeitig jedoch auch die Korrosion der in Bild 5-23 b mit „1“ gekennzeichneten Anteile der bereits phasendifferenzierten Hüttensandpartikel (s. Abschnitt 5.3.3) reduziert sein, die zur Freisetzung des Silikathydrogels führt. Im Gegensatz dazu kann Hüttensand HS Q wie oben diskutiert seine Keimbildungsarbeit erst bei Zutritt von Wasser bei seiner Suspendierung verrichten. Dieser Partikel-interne Prozess wird „von außen“ durch Suspensionszusätze wie Metakaolin nicht beeinflusst. HS Q scheidet dabei das sehr reine Silikathydrogel aus, ohne das das restliche Hüttensandglas zunächst durch Wasser stark korrodiert wird. Bei dieser Keimbildung ist Silikat wahrscheinlich überschüssig und wird mit Wasser in das detektierte mobile Silikathydrogel (s. auch Bilder 4-40 a und b) überführt. Dieses im Gefüge des Hochofenzements HOZ Q verteilte Hydrogel wird ebenso wie bei HOZ I das Zementsteingefüge schwächen und zu den gemessenen geringen Frühfestigkeiten führen.

Ähnlich wie bei Hüttensand HS I (vgl. Bild 5-23 b) sollte durch die Ausdifferenzierung von Kristallitkeimen und Partikelrestmasse auch die Stabilität der Hüttensandpartikel von HS Q nach Kontakt mit Wasser verringert werden. In den Bildern 5-28 a - b ist ein hydratisiertes Partikel des Hüttensandes HS Q zu sehen, das sich in regelmäßig geformte längliche Substrukturen auflöst. Diese geringe Beständigkeit gegenüber mechanischen Belastungen ist bei diesem Hüttensand besonders ausgeprägt.

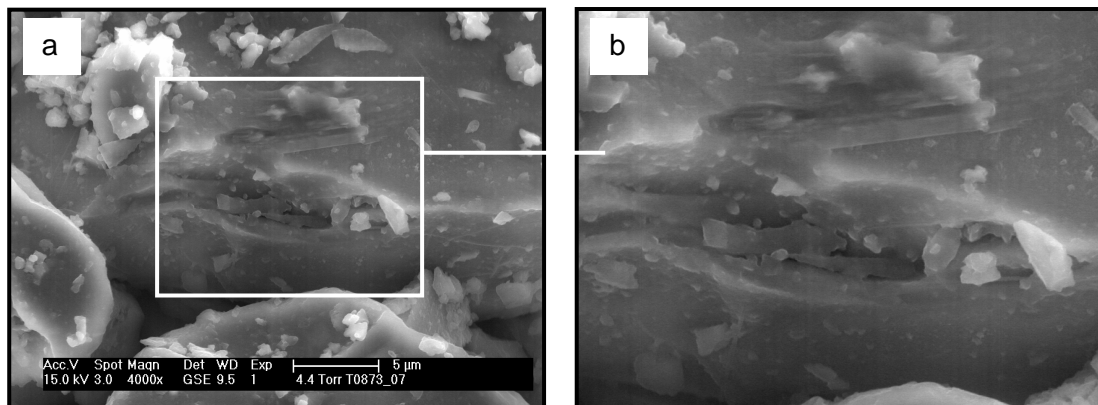


Bild 5-28 a - b: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (a) und Ausschnittvergrößerung (b) von Hüttensand HS Q nach 7 Tagen Wasserlagerung (Verhältnis Wasser/HS = 1/2)

Dies zeigt, dass auch bei diesem TiO_2 -reichen Hüttensand der innere Verbund der Hüttensandpartikel wie bei Hüttensand HS I durch Kontakt mit Wasser geschwächt wird.

Bei Hüttensand HS C, der ebenfalls den Titandioxid-Effekt und gleichzeitig eine verhältnismäßig starke Korrosionsneigung zeigt, finden sich im verfestigten Hüttensandstein aus hydratisiertem Hüttensandmehl in reinen Mischungen von Wasser und Hüttensand im Verhältnis 1/2 auch Partikel-verbindende Korrosionsprodukte (s. Bild 5-29).

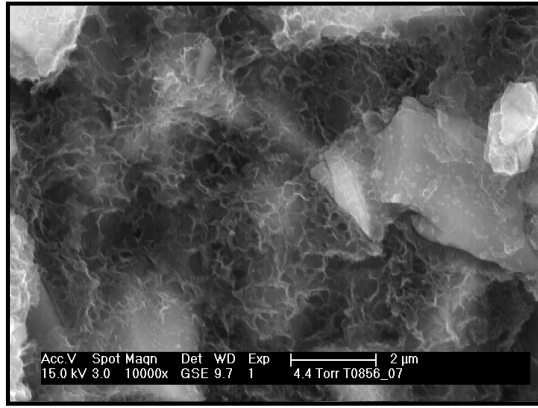


Bild 5-29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hüttensand HS C nach 7 Tagen Wasserlagerung (Verhältnis Wasser/HS = 1/2)

Wenn also bei TiO_2 -reichen Hüttensanden rechnerisch ein Silikatüberschuss vorliegt, kann dieses Silikat als sehr reines, geringviskoses Silikahydrogel im Hochofenzementstein vorliegen und dessen Druckbelastbarkeit mindern. Bei Kontakt der Hüttensande mit Wasser erfolgt die Ausscheidung des Silikahydrogels als Begleitreaktion der inneren Differenzierung der Hüttensandpartikel in Kristallkeime und Kristallvorstufen. Diese Kristallkeimbildung im Hüttensandglas wird durch TiO_2 gefördert, das wahrscheinlich bereits in der flüssigen Hochofenschlacke eine Annäherung der Kristallkeimbausteine bewirkt. Deshalb steigt die Dichte von Hüttensanden mit ihrem TiO_2 -Gehalt (s. Abschnitt 2.5, Bild 2-10 und Abschnitt 4.1.3). Bei der inneren Differenzierung der Hüttensandpartikel wird zusätzlich der innere Verbund im Hüttensandglas geschwächt. Nach den hier vorliegenden Erkenntnissen ist dies der Mechanismus des Titandioxid-Effekts besonders stark reduzierter Frühfestigkeiten von Hochofenzementen mit hohem Anteil TiO_2 -reicher Hüttensande. Aus diesem Grunde ist bei TiO_2 -reichen Hüttensanden die Normdruckfestigkeit der entsprechenden Hochofenzemente nicht nur proportional zum Silikatüberschuss sondern insbesondere nach kurzen Hydratationszeiten (2 und 7 Tagen) zusätzlich reduziert durch den Titandioxid-Effekt. Dies ist deutlich in den Bildern 5-30 a - b erkennen. In Bild 5-30 a sind die Normmörtel-druckfestigkeiten aller Hochofenzemente als Funktion des Silikatüberschusses der enthaltenen Hüttensande dargestellt. In Bild 5-30 b sind die Hüttensande eliminiert, die einen erhöhten TiO_2 -Gehalt aufweisen.

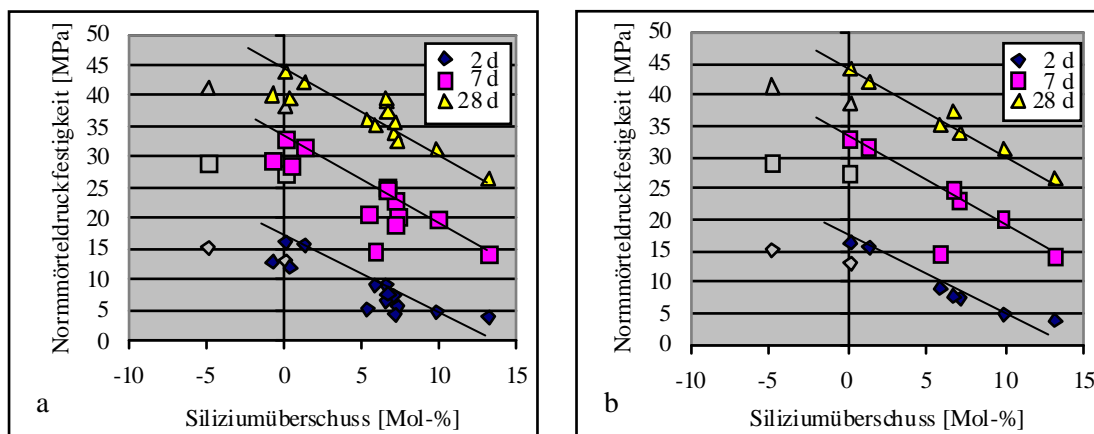


Bild 5-30 a - b: Beziehung zwischen dem Siliziumüberschuss der Hüttensande und der Normmörtel-druckfestigkeit der Hochofenzemente nach 2, 7 und 28 Tagen Hydratation (a: alle Hüttensande, b: TiO_2 -arme Hüttensande ($\text{TiO}_2 < 1 \text{ M.-%}$); ungefüllte Datenpunktsymbole: Ergebnisse mehrere Jahre zurückliegender Druckfestigkeitsbestimmungen)

Hüttensand HS B (Siliziumüberschuss 0,15 Mol-%) ist zweimal in den Bildern 5-30 a und b vertreten. Wie bereits zuvor erwähnt verbesserte sich die Normdruckfestigkeit des Hochofenzements HOZ B im Laufe der Zeit. Die erhöhten Festigkeiten passen sich sehr gut in die dargestellte Beziehung zwischen Siliziumüberschuss und Druckfestigkeit ein. Ob auch bei Hüttensand HS A (Siliziumüberschuss -4,8 Mol-%) im Laufe der Zeit eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit eintritt, konnte wegen Materialmangels nicht mehr geprüft werden. Der sehr geringe 7-Tage-Festigkeitswert von 14,5 MPa stammt von HOZ I (Siliziumüberschuss 5,9 Mol-%; s. o.).

Nachfolgend wird die neue Hypothese zum Titandioxid-Effekt nochmals ausführlich unter Einbeziehung der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten zugehörigen Untersuchungsergebnisse mechanistisch diskutiert.

5.3.5 Ausführliche mechanistische Diskussion der Hypothese zum Titandioxid-Effekt

Geschmolzene Hochofenschlacken stellen amorphe Hochtemperaturphasen der chemischen Schlackenbestandteile dar. Bei ihrer langsamen Abkühlung erzeugen sie unter Wärmeabgabe Phasen, die bei tieferen Temperaturen stabil sind. Dies sind die kristallinen Bestandteile der Stückschlacke. Durch die schnelle Abkühlung der Schmelzen bei der Herstellung von Hüttensanden werden die Hochtemperaturphasen daran gehindert, in die Tieftemperaturphasen überzugehen. Die Hochtemperaturphasen sind somit in Form von Gläsern "eingefroren". Diese Gläser befinden sich in einem gespannten Zustand, da in ihnen Hochtemperaturphasen unter Normaltemperaturbedingungen existieren. Dieser Spannungszustand entlädt sich beim Tempern der glasigen Phasenanteile unter Bildung von kristallinen Normaltemperaturphasen. Dieser Phasenwandel wird durch die Remobilisierung der chemischen Glasbestandteile beim Tempern infolge der dabei verstärkten Molekularbewegung ermöglicht. Bei Zutritt von Wasser während der Hydratation hüttensandhaltiger Zemente in die Glasmatrix ist ebenfalls eine zunehmende Mobilisierung der Glasbestandteile gegeben. Unter diesen Bedingungen können die gespannten Gläser zwar noch die Kristallkeimbildung als ersten Schritt der ursprünglich intendierten Kristallisation aus der flüssigen Schmelze vollziehen, werden dann aber durch die Gegenwart des Wassers in das Regime der Hydratationschemie überführt. Die Ausprägung von kristallinen wasserfreien Tieftemperaturphasen der Stückschlacke kann somit nicht mehr erfolgen, denn in Gegenwart von Wasser ist die Bildung von Hydratphasen favorisiert und nicht die Bildung wasserfreier kristalliner Phasen.

Die Kristallkeimbildung während der Suspendierung von Hüttensanden in Wasser ist ein endergonischer Prozess, der zu einer Erhöhung ihres Gesamtenergiegehalts führt (s. Bild 5-31). Diese Energieerhöhung, die ein Resultat der zu leistenden Keimbildungsarbeit ist, lässt sich experimentell bestätigen. Die Lösungswärme von Hüttensanden ist nach Suspendierung in Wasser gegenüber dem nicht suspendierten Hüttensand erhöht (s. Abschnitt 4.1.4). Diese Energieinhalterhöhung ist besonders ausgeprägt, wenn ein erhöhter Anteil von TiO_2 im Glas enthalten ist. TiO_2 gilt als einer der effektivsten Keimförderer beim Phasenwandel von

Gläsern. Bei der technischen Wandlung entsprechender Gläser in Glaskeramik wird diese Eigenschaft des Titans gezielt genutzt.

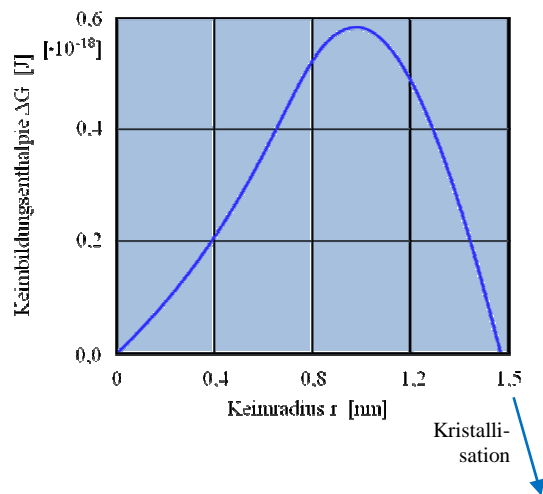


Bild 5-31: Erhöhung des Energieinhalts von Gläsern durch Keimbildung nach [Sch 88]. Die Keimbildungsenthalpie nimmt aufgrund der zu leistenden Keimbildungsarbeit bis zu einem kritischen Radius des Keims zu. Danach erfolgt entweder der Zerfall des unreifen Kristallkeims (Embryos) oder Kristallisation unter Freisetzung der Kristallisationsenthalpie.

Die Bildung von Kristallkeimen und die damit verbundene Substrukturierung und Destabilisierung des Hüttensandkorns – der sog. „TiO₂-Effekt“ – sollte besonders stark ausgeprägt sein, wenn sich die potentiellen Kristallkeime in ihrer Vorstufe befinden und noch keine Glas-in-Glas-Entmischung wie bei den Hüttensanden HS I und HS J (und HS H) eingetreten ist. Das Hüttensandglas befindet sich somit im Zustand maximaler Vorspannung für die Bildung von Kristallkeimen. Die Zahl der potenziellen Kristallkeime ist dann proportional zum Gesamt-TiO₂-Gehalt der Hüttensande. Aufgrund der gegebenen Granulationsbedingungen für die jeweiligen Hüttensande kann die Zahl der unter Beteiligung von TiO₂ entstandenen Kristallkeimvorstufen allerdings auch vom Gesamt-TiO₂-Gehalt der Hüttensande unabhängig sein. So kann beispielsweise ein Teil der Kristallkeimvorstufen bei geringen Temperaturen der Schmelze bereits in Kristallkeime gewandelt oder aber durch sehr hohe Schmelzetemperaturen wieder zerstört worden bzw. gar nicht erst entstanden sein.

Nach der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Hypothese zum "TiO₂-Effekt" werden bei Zutritt von Wasser die im Hüttensandglas fixierten chemischen Bausteine mobilisiert und die vorgespannten Kristallkeime bilden sich aus den Kristallkeimvorstufen unter Energieaufnahme (Kristallkeimbildungsarbeit) aus. Die Zahl der gebildeten Kristallkeime und somit der Energiezuwachs der Hüttensande ist in erster Näherung proportional zu ihrem TiO₂-Gehalt. Die eher kinetisch und weniger thermodynamisch gesteuerte Kristallkeimbildung kann auch zur Ausscheidung solcher Phasen führen, deren Bausteine nicht oder nicht vollständig in die Kristallkeimbildung eingebunden sind. Diese Phasen können ebenfalls thermodynamisch instabiler sein als ihre Bestandteile im ursprünglichen, d.h. nicht korrodierten Hüttensandglas. Dadurch tragen sie unter Umständen zu der anhand der Lösungswärme bemessenen Energieerhöhung der Hüttensande während ihrer Suspendierung im Wasser bei (s. Bild 4-7). Solche Phasen können die z. B. beim TiO₂-reichsten aller

untersuchten Hüttensande, dem Hüttensand HS Q, beobachteten reinen Silikathydrogele sein (s. Bild 4-40 a - b). Auch beim Hüttensand HS I, der eine bereits stark ausgeprägte Glas-in-Glas-Entmischung zeigt, entsteht bei der Korrosion in Wasser ein sehr reines Silikathydrogel. Allerdings ist die Erhöhung des Energieinhalts durch das Suspendieren in Wasser bei diesem Hüttensand und auch bei den ähnlichen Hüttensanden HS H und HS J nur schwach ausgeprägt (s. Bild 4-7). Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Spannungen in der Glasphase dieser Hüttensande bereits durch die erkennbare Glas-in-Glas-Entmischung (s. Bild 5-23 a - b) abgebaut werden konnte. Die Korrosion dieser Hüttensande verläuft ohne nennenswerten Umweg über weitere kinetisch motivierte Reaktionen und führt in stärkerem Maße zu thermodynamisch stabilen Hydratationsprodukten, die eine Erhöhung des Energieinhalts dieser Hüttensande weitgehend kompensieren. Außerdem bedeutet die Glas-in-Glas-Entmischung von Hüttensand HS I eine energetische Stabilisierung, die sich in einer verlangsamten Korrosion äußern muss. Diese verlangsamte Korrosion von Hüttensand HS I führt zu einer verzögerten Hydrogelfreisetzung, so dass die dem "TiO₂-Effekt" analoge anfänglich verzögerte Festigkeitsentwicklung bei diesem Hüttensand erst nach einer Hydratationszeit von sieben Tagen beobachtet wird (s. Abschnitt 5.1.2, Bild 5-6).

Wenn die Korrosion von Hüttensandglas prinzipiell und unabhängig vom jeweiligen Gesamt-TiO₂-Gehalt eine im ersten Schritt kinetisch gesteuerte Entspannungsreaktion darstellt, dann kann auch die beobachtete, möglicherweise sogar durch die Kristallkeimbildung geförderte Silikathydrogelausscheidung eine energieinhalterhöhende Reaktion darstellen. Denn die Silikathydrogele müssen dann nicht zwingend thermodynamisch stabile Phasen darstellen. Der Anteil einer solchen Reaktion an der Gesamtenergieerhöhung muss dann proportional zur gebildeten Silikathydrogelmenge, also proportional zur Korrosionsneigung der Hüttensande sein. Durch Umsetzung des Silikathydrogels vornehmlich in Calciumsilikathydrate kann dieser Energiezuwachs kompensiert werden. Die Zugabe von CaSO₄ zur Wasser/Hüttensand-Suspension führte in der Tat zu einem deutlich geringeren Energiezuwachs insbesondere bei den stark korrodierenden Hüttensanden wie beispielsweise Hüttensand HS E (s. Bild 5-32). Bei den schwach korrodierenden und gleichzeitig TiO₂-reichen Hüttensanden (TiO₂-Gehalt > 1 M.-%) wie dem Hüttensand HS L ist diese Reduzierung des Energiezuwachses in kaltgesättigter CaSO₄-Suspension erheblich schwächer ausgeprägt (s. Bild 5-32).

Wie bereits erläutert, können an der Titandioxid-bedingten Energieinhalterhöhung nur die TiO₂-Anteile beteiligt sein, die sich unter den jeweiligen Granulationsbedingungen an der Bildung von Kristallkeimvorstufen beteiligen konnten. Außerdem müssen die Kristallkeimvorstufen von der Korrosionsfront des in das Hüttensandglas eindringenden Wassers erreicht werden, um zur Erhöhung der Lösungswärme im Sinne des "TiO₂-Effektes" beitragen zu können. Dies ist in Bild 5-32 am Beispiel der Hüttensande HS E und HS L dargestellt.

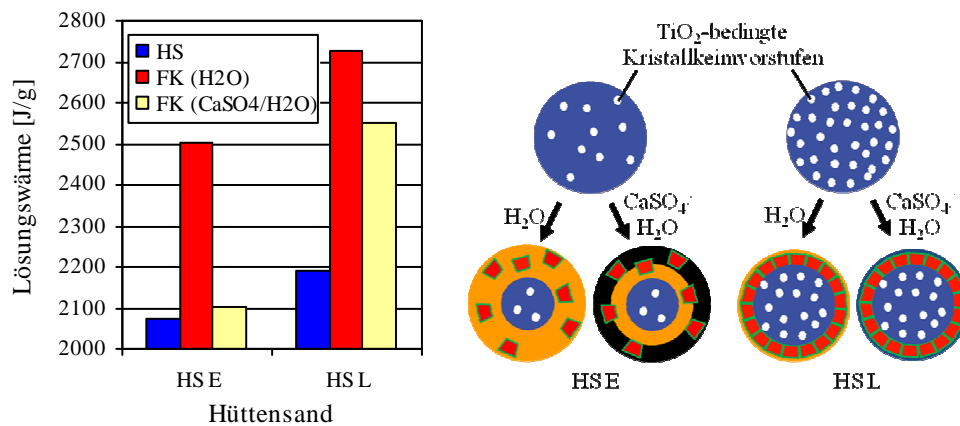


Bild 5-32: Vergleich der Lösungswärme der Hüttensande HS E und HS L nach unterschiedlicher Vorbehandlung [HS: Hüttensand, FK(H₂O) und FK(CaSO₄): Hüttensand als Filterkuchen nach siebentägiger Suspension in Wasser (H₂O) bzw. in kalt gesättigter Calciumsulfatlösung (CaSO₄); rot-grüne Parallelelogramme: aus den Kristallkeimvorstufen gebildete Kristallkeime]

Die Erhöhung des Energieinhalts der Hüttensande in wässrigem Milieu wird also hauptsächlich von zwei Reaktionen beeinflusst, die mit der Korrosionsneigung der Hüttensande verknüpft sind. In beiden Fällen handelt es sich um Glaswandlungsreaktionen, die durch den Zutritt von Wasser in das Hüttensandglas ausgelöst werden. Das Wasser mobilisiert die "eingefrorenen" chemischen Glasbausteine und ermöglicht ihnen, Reaktionen auszuführen, die durch die hohe Temperatur der Schmelze und die damit verbundene Teilchenbeweglichkeit unterdrückt waren. Die für eine Kristallkeimbildung erforderliche räumliche Annäherung der chemischen Bausteine des intendierten Kristallkeims ist ein endergonischer Prozess. Somit ist die Keimbildung aus Titan-haltigen Kristallkeimvorstufen eine der beiden endergonischen Reaktionen. Eine andere endergonische Reaktion ist wahrscheinlich die Bildung von Silikathydrogelen aus dem gespannten Hüttensandglas. Der Beitrag der beiden Faktoren zur Energieinhalterhöhung von Hüttensanden bei ihrer Korrosion in Wasser ist in Bild 5-33 schematisch veranschaulicht.

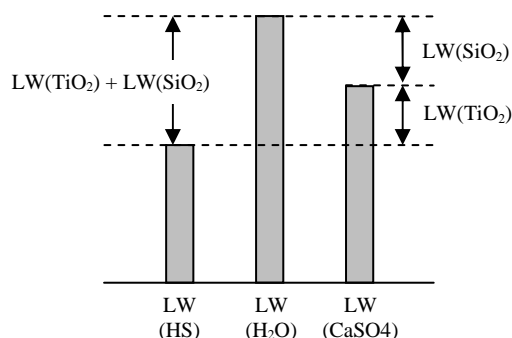


Bild 5-33: Schematische Darstellung der Beiträge der Korrosion mit SiO₂-Hydrogelbildung [LW(SiO₂)] und des Titandioxid-Effekts [LW(TiO₂)] an der Lösungswärmezunahme der Hüttensande bei ihrer Korrosion in reinem Wasser [LW(HS), LW(H₂O)] und LW(CaSO₄) = Lösungswärme des Hüttensandes, sowie des Hüttensandes nach Suspension in reinem Wasser (H₂O) bzw. kaltgesättigter CaSO₄-Lösung]

Wenn die gebildeten Hydrogele mit Calcium-haltigen Stoffen zu stabileren Reaktionsprodukten reagieren können, wird der Anteil der Gesamtenergiezunahme der Hüttensande in wässrigem Milieu zumindest teilweise kompensiert, der auf die Silikathydrogelbildung zurückzuführen ist. Die in Calciumsulfat-gesättigter Lösung anhand der Lösungswärmezunahme noch messbare Energieinhalterhöhung der Hüttensande ist dann vor allem der Keimbildung aus den "aktiven" Titan-haltigen Kristallkeimvorstufen zuzuschreiben. Somit muss die Differenz zwischen der Energieinhaltszunahme der Hüttensande in reinem und in Calciumsulfat-haltigem Wasser eine Funktion der Korrosionsneigung (bemessen an der Wasseraufnahme; s. Abschnitt 5.3.4, Bild 5-26) der Hüttensande sein. Dies gilt jedoch nur, wenn nicht – wie bei den Hüttensanden HS I und HS J (und HS H) – bereits eine Entspannung des Hüttensandglases durch Glas-in-Glas-Entmischung zum Beispiel unmittelbar vor der Granulation stattgefunden hat. Diese Ableitung ist in Bild 5-34 dargestellt. Wie bereits oben diskutiert hat sich die Korrosionsneigung von Hüttensand HS B im Verlaufe der Zeit verringert. Möglicherweise altert dieser Hüttensand durch eine langsame Glas-in-Glas-Entmischung.

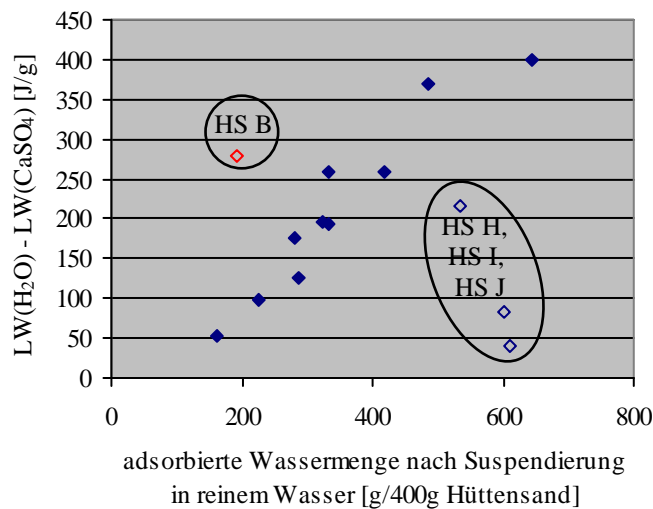


Bild 5-34: Differenz der Lösungswärme (LW) der Hüttensandfilterkuchen (FK) nach Suspensionierung in reinem Wasser (H₂O) und in Calciumsulfat-haltiger Lösung (CaSO₄) als Funktion der bei Suspensionierung in reinem Wasser adsorbierten Wassermenge

Für den Anteil der Energiezunahme der Hüttensande beim Suspensieren in reinem Wasser, der durch den "Titandioxid-Effekt" bedingt ist [LW(TiO₂)], gilt (vgl. Bild 5-33):

$$LW(TiO_2) = LW(CaSO_4) - LW(HS) \quad \text{Formel 5.1}$$

In Bild 5-35 ist für die zehn Hüttensande HS C bis HS L, die nicht bereits vor einer Suspensionierung in Wasser eine sehr hohe Lösungswärme aufweisen, LW(TiO₂) als Funktion des Gesamt-TiO₂-Gehaltes der Hüttensande dargestellt. Prinzipiell ist eine Beziehung zwischen dem TiO₂-Gehalt der Hüttensande und ihrem Lösungswärmezuwachs in Calciumsulfat-Lösung zu erkennen. Allerdings ist diese Beziehung nicht sehr gut ausgeprägt. Wie bereits oben diskutiert ist es jedoch unwahrscheinlich, dass der gesamte TiO₂-Gehalt der Hüttensande an der Bildung von Kristallkeimvorstufen beteiligt ist. Für Hüttensand HS I beispielsweise wurde gezeigt, dass bereits eine Glas-in-Glas-Entmischung erfolgt ist und

somit die Kristallkeimbildung bereits weitgehend erfolgen konnte, wahrscheinlich schon bevor die entsprechende flüssige Ausgangsschlacke zu HS I granuliert wurde. Deshalb sollten nur die TiO_2 -Anteile zur Energieinhalterhöhung beitragen, die in vorgespannten Kristallkeimvorstufen enthalten sind. Diese "aktiven" TiO_2 -Anteile sind stets geringer als der oder gleich dem Gesamt- TiO_2 -Gehalt ($\text{TiO}_{2\text{gesamt}}$) der Hüttensande. In Bild 5-35 ist deshalb eine Linie durch die zwei Messwerte gelegt, die bei vergleichsweise geringem Gesamt- TiO_2 -Gehalt einen vergleichsweise hohen $\text{LW}(\text{TiO}_2)$ -Wert aufweisen. Diese Linie beschreibt nach der vorausgegangenen Diskussion den maximalen Anteil "aktiven" Titandioxids ($\text{TiO}_{2\text{aktiv}}$) der Hüttensande.

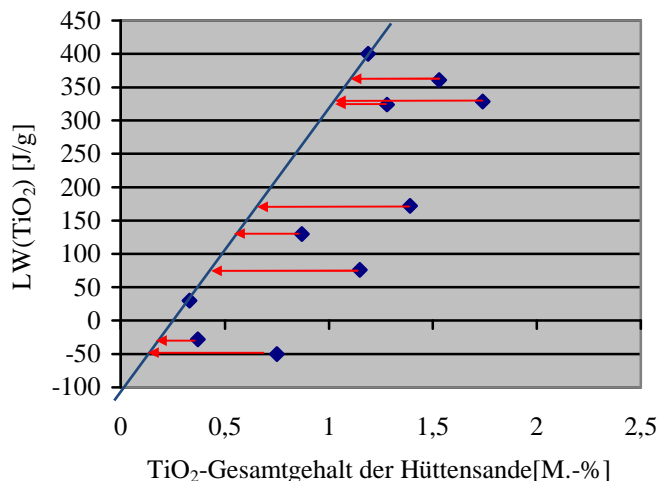


Bild 5-35: Beziehung zwischen dem TiO_2 -Gesamtgehalt der Hüttensande HS C bis HS L und ihrem TiO_2 -bedingten Lösungswärmeanstieg $[\text{LW}(\text{TiO}_2)]$ bei ihrer Suspendieren in Wasser. Die eingezeichnete Linie beschreibt den maximalen Anteil an TiO_2 , der an der Bildung von Kristallkeimvorstufen beteiligt ist ($\text{TiO}_{2\text{aktiv}}$).

Die Funktion, die diese Linie beschreibt, lautet:

$$\text{LW}(\text{TiO}_2) = -120 + 430 [\text{TiO}_{2\text{aktiv}}] \quad \text{Formel 5.2}$$

Mit Hilfe dieser Funktionsgleichung lässt sich der "aktive" TiO_2 -Gehalt berechnen:

$$\text{TiO}_{2\text{aktiv}} = [\text{LW}(\text{TiO}_{2\text{gesamt}}) + 120] / 430 \quad \text{Formel 5.3}$$

Die für die zehn in Bild 5-35 berücksichtigten Hüttensande berechneten $\text{TiO}_{2\text{aktiv}}$ -Gehalte sind in Tabelle 5-4 aufgeführt. Die Werte für die Hüttensande HS B, HS O, HS P und HS Q wurden ebenfalls nach Formel 5.3 berechnet.

Tabelle 5-4: Gehalte der Hüttensande HS C bis HS L an hinsichtlich des Titandioxid-Effekts "aktiven" Titandioxids in M.-%. Die Werte für die Hüttensande HS B, HS O, HS P und HS Q wurden ebenfalls nach Gleichung 5.3 berechnet.

HS	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	O	P	Q
$\text{TiO}_{2\text{aktiv}}$	1,00	0,68	0,58	0,35	1,04	1,21	0,21	0,16	0,46	1,03	1,12	0,45	0,75	1,07

Die in Abschnitt 4.1.1 diskutierte dunkle Farbe einiger Hüttensande wurde mit ihrem TiO_2 -Gehalt in Beziehung gebracht. Wird auch bei diesem Farbvergleich nicht der Gesamt- sondern nur der berechnete aktive TiO_2 -Gehalt der Hüttensande zu Grunde gelegt, dann erklärt sich, weshalb der TiO_2 -reichste Hüttensand HS Q nicht die dunkelste Einfärbung zeigt. Die durch den " TiO_2 -Effekt" bei ihrer Suspendierung in Wasser hervorgerufene Erhöhung des Energieinhalts der Hüttensande wurde in Abschnitt 5.3.4 auch durch die Gewichtung der Energieinhalterhöhung hinsichtlich des Korrosionsgrades der suspendierten Hüttensande abgeleitet (s. Bild 5-26). Diese gewichtete Lösungswärmezunahme muss im Wesentlichen ebenfalls eine Funktion des "aktiven" TiO_2 -Anteils ($\text{TiO}_{2\text{aktiv}}$) sein (s. Bild 5-36).

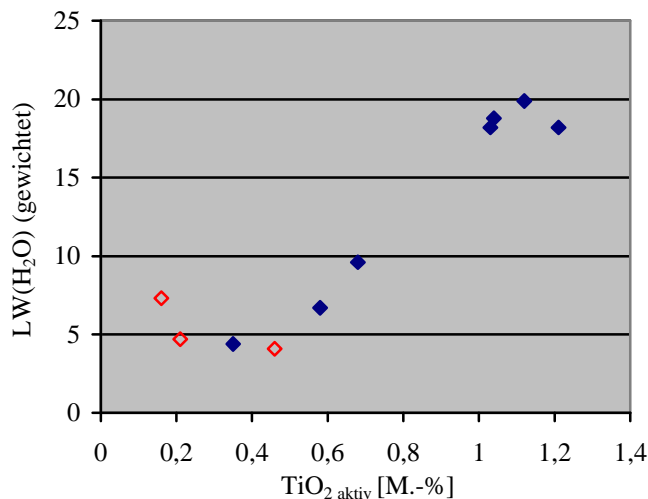


Bild 5-36: Beziehung zwischen dem "aktiven" TiO_2 -Gehalt ($\text{TiO}_{2\text{aktiv}}$) der Hüttensande HS C bis HS L und der hinsichtlich des Korrosionsgrades (bemessen anhand des Wasserbindevermögens) der Hüttensande gewichteten Zunahme ihrer Lösungswärme [LW (H₂O) gewichtet)] beim Suspendieren in Wasser (den Hüttensanden HS H, HS I und HS J sind die nicht gefüllten roten Rauten zugeordnet)

Bei den Versuchen zum Wasserbindevermögen der Hüttensande (s. Abschnitt 4.3.1, Bild 4-29) deutete sich an, dass die gebundene Wassermenge bei den Hüttensanden tendenziell gering ist, die den "Titandioxid-Effekt" zeigen. Der "Titandioxid-Effekt" wurde nun konkreter auf den hinsichtlich Keimbildung "aktiven" TiO_2 -Anteil zurückgeführt. Bild 5-37 zeigt die Beziehung zwischen Wasserbindevermögen und diesem "aktiven" TiO_2 -Gehalt der Hüttensande. Die Werte für den "aktiven" TiO_2 -Gehalt der Hüttensande HS B, HS O, HS P und HS Q wurden ebenfalls nach Gleichung 5.3 berechnet (s. Tabelle 5-4) und in Bild 5-37 berücksichtigt. Der aktive TiO_2 -Gehalt von Hüttensand HS G scheint mit 1,21 M.-% nach der oben beschriebenen vereinfachten Vorgehensweise etwas zu hoch berechnet zu sein (s. Bild 5-36 und Bild 5-37). Erwartungsgemäß fügen sich die Hüttensande HS H, HS I und HS J nicht gut in das Diagramm ein. Das gilt auch für Hüttensand HS O, der für seinen berechneten aktiven TiO_2 -Gehalt ein zu geringes Wasserbindevermögen zeigt. Im Vergleich zu Hüttensanden mit ähnlich gutem Beitrag zur Normmörteldruckfestigkeit zeigt HS O hingegen ein eher hohes Wasserbindevermögen (s. Abschnitt 4.3.1). Die Reaktionen dieses Hüttensandes stehen offensichtlich nicht mit seinem "aktiven" TiO_2 -Gehalt in Beziehung. Hüttensand HS O gehört zu den Hüttensanden, die bereits vor ihrer Suspendierung in Wasser eine hohe Lösungswärme freisetzen (s. Bild 4-7).

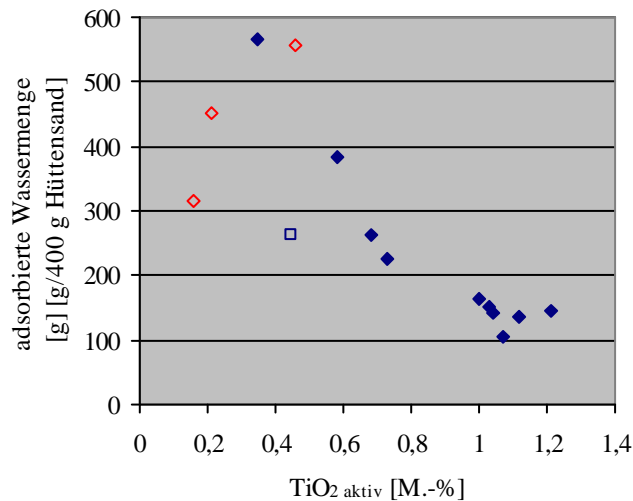


Bild 5-37: Beziehung zwischen dem "aktiven" TiO₂-Gehalt und der Wasseraufnahme der Hüttensande bei ihrer Suspension in reinem Wasser (den Hüttensanden HS H, HS I und HS J sind die nicht gefüllten roten Rauten, Hüttensand HS O das nicht gefüllte Quadrat zugeordnet)

Möglicherweise ist der Energiegehalt von HS O auf eine sehr hohe Temperatur der Schlacke noch unmittelbar vor der Granulation zurückzuführen. Das würde eine Vorstrukturierung (Vorspannung) des Glases im Sinne der Bildung von Kristallkeimvorstufen unwahrscheinlicher machen. Hüttensand HS O kann deshalb ohne Umweg über die Hochtemperaturphasen Hydratationsreaktionen vollziehen. Tatsächlich korrodiert HS O kongruent unter Ausbildung sehr Calcium-reicher Silikathydrogelschichten (s. Bild 4-38). Unterstützt wird dieser Erklärungsansatz für das abweichende Verhalten von HS O durch seine im Vergleich zu den anderen energiereichen Hüttensanden (HS B, HS P und HS Q) geringe Lösungswärme nach Suspension in Wasser. Diese Zusammenhänge sind in Bild 5-38 nochmals veranschaulicht.

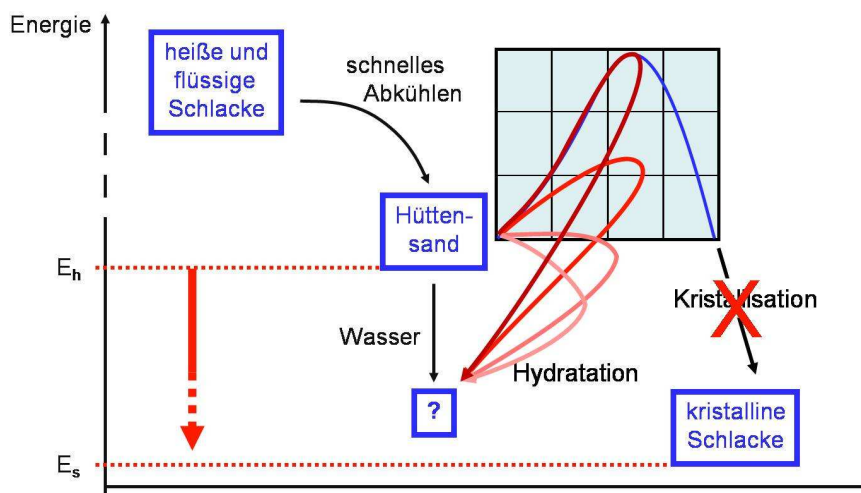


Bild 5-38: Schematische Darstellung der Auswirkung von Kristallkeimvorstufen im Hüttensandglas auf den Reaktionsverlauf. Starke Vorspannungen in Form von Kristallkeimvorstufen im Glas werden bei Zutritt von Wasser zunächst unter Energieaufnahme durch Wandlung in geordnetere Phasen (Kristallkeime) abgebaut (dunkelroter gebogener Pfeil). Wenn keine Kristallkeimvorstufen vorhanden sind, kann der Glasphasenwandel direkt durch Hydratation erfolgen (hellroter gebogener Pfeil).

Der "Titandioxid-Effekt" prägt sich in deutlich verringerten Frühfestigkeiten von Hochofenzementen aus. In der vorstehenden Diskussion wird abgeleitet, dass Titandioxid aufgrund seiner starken Keimbildungsneigung bereits in der noch flüssigen Schlacke Kristallkeimvorstufen erzeugt, die wie beim Wandel von Glas in Glaskeramik durch Tempern zunächst in Kristallkeime übergehen. Der Unterschied zwischen Glaskeramikherstellung und Hüttensandkorrosion besteht nach der hier vorgestellten Hypothese in der Art der Teilchenmobilisierung, die für die Erzeugung von Kristallkeimen aus den Kristallkeimvorstufen erforderlich ist. Bei der Glaskeramikherstellung erfolgt die Teilchenmobilisierung durch Tempern und bei der Hüttensandkorrosion durch das in die Glasmatrix eindringende Wasser. Nach der Keimbildung verlaufen die weiteren Reaktionen der energiereichen Gläser in verschiedene Richtungen. Die Glaskeramik entsteht durch fortschreitende Kristallisation um die gebildeten Kristallkeime. Das wässrige Milieu eines hydratisierenden Hochofenzementes stellt für die im Hüttensandglas gebildeten Kristallkeime hinsichtlich einer anschließenden Kristallisation jedoch eine Sackgasse dar. Die intendierte Kristallisation wird in Hydratationsreaktionen umgelenkt. Dies bedeutet die Verzögerung einer zielgerichteten Hydratation. Außerdem werden durch die Kristallkeimbildung offensichtlich Glassubstrukturen gebildet, deren mangelnder Verbund zu einer reduzierten mechanischen Belastbarkeit des Hüttensandkorns im hydratisierenden Hochofenzement führt (s. Bild 5-28).

5.3.6 Festigkeitsentwicklung durch Gelphasentransformation

In Abschnitt 5.2 wurde festgestellt, dass sich nicht nur das absolute Niveau der Normmörteldruckfestigkeit, sondern auch die Festigkeitsentwicklung über die Zeit bei den einzelnen Hochofenzementen mit verschiedenen Hüttensanden unterscheidet. So sind etwa die 2-Tage-Festigkeiten von HOZ E und HOZ Q annähernd gleich, innerhalb von 28 Tagen hat sich die Normdruckfestigkeit von HOZ Q jedoch deutlich besser entwickelt. Die zu frühen Zeiten ausgebildeten, von den Hüttensanden geprägten Hydratationsprodukte in den Hochofenzementen scheinen dennoch eine Weichenstellung für die weitere Festigkeitsentwicklung der Hochofenzemente zu sein (s. z. B. Bild 5-30 a und Bild 5-42).

Hüttensand HS O ist in der Lage, trotz seiner recht hohen Korrosionsneigung bereits früh sehr hohe Festigkeit auszubilden. Diese kann wie bei Hüttensand HS B auf den sehr hohen Energieinhalt dieses Hüttensandes zurückzuführen sein. Hüttensande, die eine sehr hohe Schmelzentemperatur erfahren haben, zeigen im Allgemeinen eine bessere hydraulische Erhärtung [Muß 38]. In Abschnitt 4.3.2 (s. Bild 4-38) wurde festgestellt, dass dieser Hüttensand eine Korrosionsschicht mit annähernd gleicher Zusammensetzung wie der nicht korrodierte Hüttensandpartikelkern erzeugt. Der Calcium-Gehalt dieser Korrosionsschicht ist im Vergleich zu denen der anderen untersuchten Hüttensande ungewöhnlich hoch. Somit sind Calcium und Silizium in bereits günstiger Proportion homogen miteinander vermischt. Für die Bildung von Calciumsilikathydraten ist dies eine gute Ausgangssituation. Die positiven Eigenschaften von Calciumsilikathydraten hinsichtlich der Ausprägung hoher Normdruckfestigkeiten sind von der Portlandzementhydratation hinlänglich bekannt. Die Hydratationsprodukte von Hüttensand HS O sind also recht gut vergleichbar mit denen von Portlandzement und können mit diesen im Hochofenzement gut wechselwirken. Auf diese Weise erklären sich die hohen Druckfestigkeiten von HOZ O.

Bei Hüttensand HS Q wurden sehr reine Silikathydrogele gefunden, die sich zudem nicht in Kontakt mit dem Hüttensandpartikelkern befanden. Dies deutet auf eine geringe Ortstreue hin, die wahrscheinlich durch eine geringe Viskosität verursacht wird. Im Vergleich zu den recht massiven Gelschichten, die sich um die Partikel von z. B. Hüttensand HS E legen, ist die zügige Wandlung eines solchen Silikathydrogels in Calciumsilikathydrate durch Eindiffundieren von Calciumionen leicht vorstellbar. Deshalb entwickelt sich die Druckfestigkeit von HOZ Q nach anfänglich vergleichbar geringer Festigkeit besser als bei HOZ E (s. Bild 5-42).

Bei HOZ E kann allerdings auch eine andere Silikathydrogeltransformation erfolgen. Denn die weitere Korrosion der Hüttensande in den hydratisierenden Hochofenzementen ist von zunehmendem Wassermangel geprägt. Dadurch wird eine Calciumdiffusion erschwert. Die ursprünglich wasserreichen Hydrogele können aber in wasserärmere Systeme transformiert werden. Dabei verlieren sie zunehmend ihren plastischen Charakter. Eine komplette Wandlung in die von der Portlandzementhydratation her bekannten Phasen kann sich damit erheblich verzögern oder weitgehend zu Erliegen kommen. Im Zementsteingefüge von HOZ E oder auch HOZ H verbleiben deshalb scharfe Phasenübergänge zwischen den noch nicht korrodierten Hüttensandpartikelkernen und den Korrosionsschichten. Diese stellen Gefügeschwachstellen dar und führen zu frühem Versagen unter Druckbelastung (s. Bild 5-39). Da diese Phasenübergänge aufgrund der sich verlangsamenden Diffusionsprozesse im Hochofenzementstein lange erhalten bleiben, erhöht sich die Normdruckfestigkeit bei Hochofenzementen mit Hüttensanden, die ein Korrosionsverhalten wie HS E oder HS H zeigen, nur langsam (s. Bild 5-42).

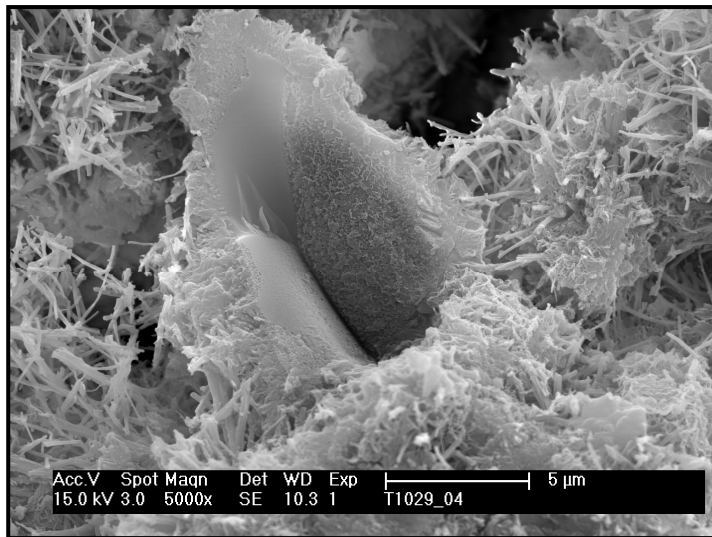


Bild 5-39: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Zementsteinbruchfläche des Hochofenzementes HOZ H nach 7-tägiger Hydratation (Bildmitte: Schale aus Korrosionsprodukten mit vollständig entferntem Hüttensandpartikelkern)

Bei den Versuchen zum Abbindevermögen von Hüttensanden in Abschnitt 4.4.1 wurde überraschenderweise bei den Hüttensanden HS E und HS H eine besonders schnelle Verfestigung beobachtet (s. Tabelle 4-8, Bild 4-41). Diese Hüttensande zeichnen sich durch ein starkes Wasserbindevermögen aus und führen im Hochofenzement zu geringen Festigkeiten. In reinen Mischungen von Wasser und Hüttensand im Verhältnis 1/2 erzeugen

sie jedoch einen stichfesten Hüttensandstein aus hydratisiertem Hüttensandmehl. Die bei der Korrosion dieser Hüttensande entstehenden Silikathydrogel-reichen Reaktionsprodukte wirken also als Bindemittel zwischen den nicht korrodierten Hüttensandpartikelkernen (vgl. Bilder 4-32 d - f). Auch der im Hochofenzement sehr leistungsstarke und dennoch verhältnismäßig stark korrodierende Hüttensand O bindet in Wasser nach sehr kurzer Zeit ab. Auch bei diesem Hüttensand ist die Korrosionsschicht sehr homogen aus Calciumsilikat-Hydrogel aufgebaut, das zwischen den korrodierenden Partikeln homogen verschmelzen und sich ebenfalls in einen mechanisch belastbaren Kleber wandeln kann. Die Bruchflächen der Hüttensandsteine von HS E und HS O sind in den Bildern 5-40 a und c abgebildet. In beiden Systemen ist die zwar unterschiedlich strukturierte aber gleichmäßig verteilte verbindende Masse aus den jeweils erzeugten Hüttensanden zu erkennen.

Im Hüttensandstein von HS O ist das Gefüge relativ körnig (s. Bild 5-40 c). Neben den typischen Xerogel-Strukturen (s. Bild 5-40 d) finden sich zusätzlich Calciumhydroxid-Ausfällungen und Ettringitnadeln. Das Hüttensandsteingefüge von HS E ist hingegen sehr kompakt (s. Bild 5-40 a).

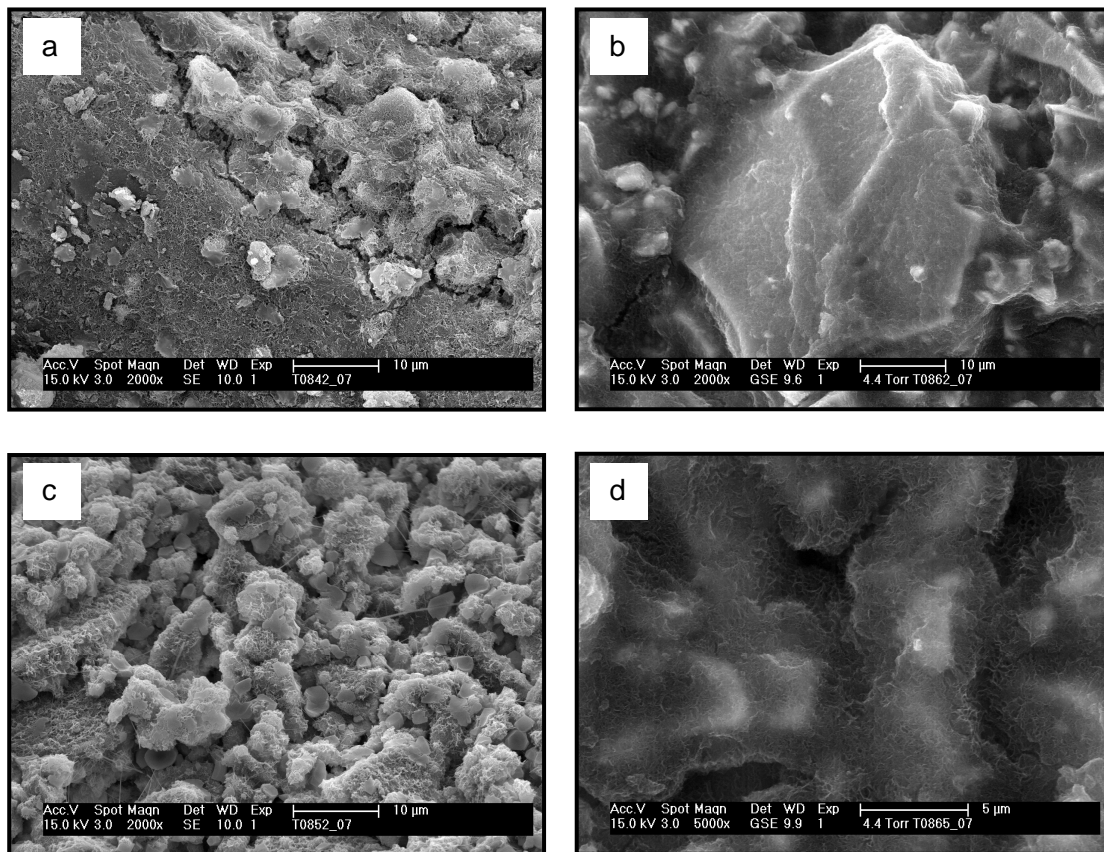


Bild 5-40 a - d: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Hüttensandsteinbruchflächen der Hüttensande HS E (a und b) und HS O (c und d) nach 7 Tagen Lagerung in Wasser (Verhältnis Wasser/HS = 1/2)

Diese Bindeeigenschaften der Hüttensande HS E und HS O wurden auch durch die Bestimmung der Druckfestigkeit von Normmörtelprismen getestet, in denen ausschließlich die Hüttensande als Bindemittel eingesetzt wurden (s. Bild 5-41 b und vgl. Abschnitt 4.5.2). Zum Vergleich dient die Leistungsfähigkeit der Hochofenzemente HOZ E und HOZ O (s. Bild 5-41 a).

Die Hochofenzemente zeigen eine deutlich unterschiedliche Normmörteldruckfestigkeit zu allen Prüfterminen. Nach 2 Tagen erreicht HOZ E weniger als ein Drittel der Festigkeit von HOZ O. Die mit reinem Hüttensand hergestellten Mörtelprismen zeigen nach 2 Tagen noch keine messbare Festigkeit. Nach 7 Tagen jedoch ist die Festigkeit des Mörtels mit dem im Hochofenzement leistungsschwachen Hüttensand HS E mit Abstand besser als bei dem im Hochofenzement leistungstarken Hüttensand HS O. Der Hüttensand HS E scheint in etwas abgeschwächter Form in gleicher Weise zur Festigkeitsentwicklung des Hüttensandmörtels beizutragen wie im Hochofenzementmörtel. Die Bindekraft des Hüttensandes HS O wird jedoch mit deutlicher Verzögerung in Festigkeit umgesetzt. Hüttensand HS E vermag eine kompakte Masse aus klebender Substanz zu erzeugen (s. Bild 5-40 a), die auch die Zwischenräume der Sandpartikel im Mörtel gut und homogen füllen kann. Diese Klebmasse transformiert zu einem zunehmend trockeneren Hydrogel und wird dabei mechanisch belastbarer. Hüttensand HS O hingegen erzeugt aufgrund seiner etwas geringeren Korrosionsneigung einen körnigen, ebenfalls verklebten Hüttensandstein (s. Bild 5-40 c). Allerdings ist im Vergleich zum reinen Hüttensandstein die Klebmasse im von Sandkörnern durchsetzten Mörtel im Volumenelement wahrscheinlich nicht mehr ausreichend. Außerdem ist die Kontaktfläche zwischen den Partikeln im Mörtel bei einem körnigen Kleber deutlich geringer als beim Hüttensand HS E mit seinem großen Anteil plastischer Klebmasse.

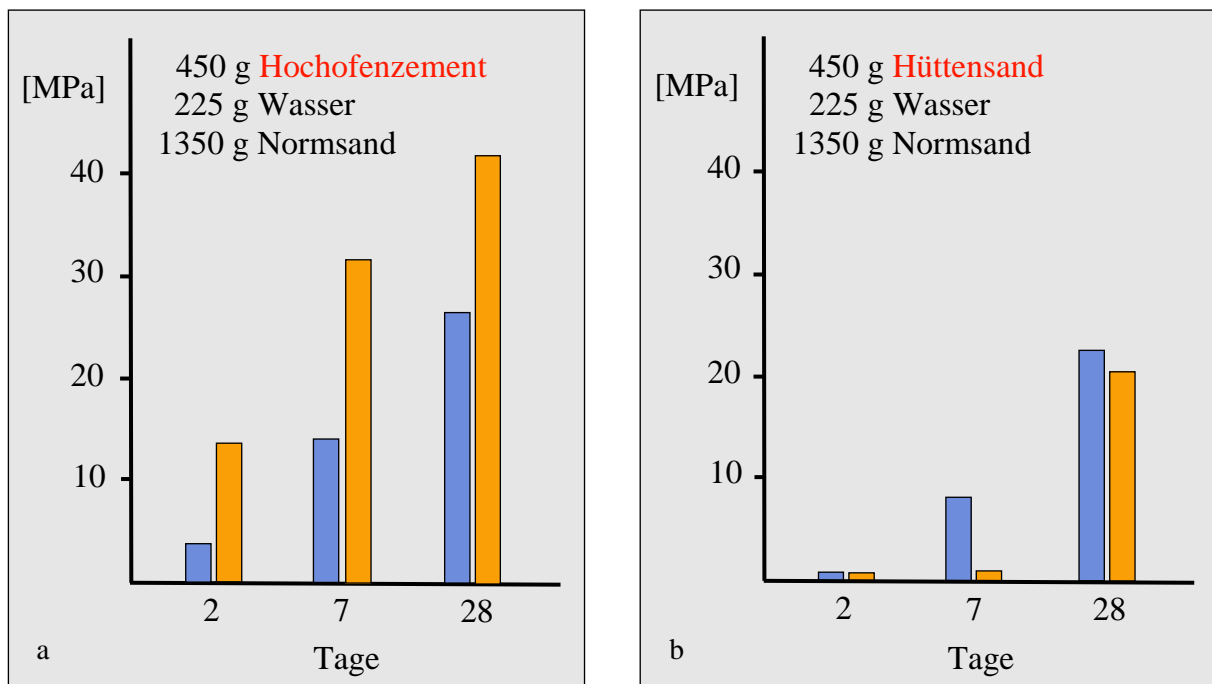


Bild 5-41 a - b: Druckfestigkeit nach 2, 7 und 28 Tagen Hydratation von Normmörteln nach DIN EN 196-1 mit den Hochofenzementen HOZ E (blaue Balken) und HOZ O (gelbe Balken) (Teilbild a) sowie den reinen Hüttensanden HS E (blaue Balken) und HS O (gelbe Balken) (Teilbild b) als Bindemittel

Die Festigkeitsentwicklung des Mörtels mit dem reinen Hüttensand HS E unterstreicht nochmals den Beitrag der zuvor diskutierten reinen Transformation von wasserreichen in wasserärmere Silikathydrogele an der Gesamtfestigkeitsentwicklung mancher Hochofenzemente. Während Hüttensand HS O für die Entfaltung seiner Leistungsmerkmale den Klinker und den Sulfatträger im Hochofenzement benötigt, scheint Hüttensand HS E einem von den übrigen Hochofenzementbestandteilen teilweise unabhängigen Hydratationsmechanismus zu folgen, bei dem seine silikatreichen Hydrogele eine wichtige Rolle spielen.

Insgesamt wird deutlich, dass die Hydratation von Hüttensanden in Hochofenzementen auf verschiedene Art und Weise vonstatten geht und in unterschiedlichem Maße mit der Hydratation der übrigen Hochofenzementbestandteile wechselwirkt.

5.3.7 Zusammenfassung

Als wesentliche Faktoren für den Beitrag von Hüttensanden zu den technischen Leistungsmerkmalen von Hochofenzementen, insbesondere deren Normmörteldruckfestigkeit, wurde das Potenzial der Hüttensande zur Bildung von Silikathydrogelen und die Wirkung von Titandioxid ermittelt. Die Silikathydrogele schwächen die mechanische Belastbarkeit des Zementsteingefüges durch Erhöhung der Gefügeplastizität. Nach der in dieser Arbeit aufgestellten Hypothese führt der TiO_2 -Anteil der Hüttensande vor allem bei Gehalten von mehr als 1 M.-% bei Kontakt mit Wasser zu einer inneren mechanischen Schwächung der einzelnen Hüttensandpartikel infolge einer Differenzierung in kleinräumige kristalline Vorordnungen. Dies verringert die mechanische (Zug-)Belastbarkeit des Hochofenzementsteins zusätzlich.

Die gesamte Festigkeitsentwicklung von Hochofenzementen wird durch die Abfolge der Reaktionen der enthaltenen Hüttensande und der Wandlung der entstandenen primären Reaktionsprodukte auf der Zeitschiene geprägt (s. Bild 5-42). Zunächst erfolgt die Korrosion der Hüttensande durch das für die Hydratation der Hochofenzemente angebotene Wasser. Je nach chemischer Zusammensetzung der Hüttensande kommt es zu unterschiedlicher Ausprägung von Korrosionsprodukten. Der unterschiedliche Siliziumüberschuss der Hüttensande führt zur Bildung unterschiedlicher Mengen Silikathydrogel, dessen Wandlung unter Beteiligung der anderen Hochofenzementbestandteile (Klinker und Sulfatträger) je nach Ausprägung und Konsistenz unterschiedlich und unterschiedlich schnell verläuft.

Hüttensande, die wie Hüttensand HS E bei Kontakt mit Wasser eine starke Silikathydrogelschicht aufbauen, zeigen bis hin zu 28 Tagen eine verhaltene Festigkeitsentwicklung. Die Wandlung der starken Hydrogelschichten in belastbare Hydratationsprodukte erfolgt über längere Zeit.

Eine vergleichbar geringe 2-Tage-Normmörteldruckfestigkeit beim Hochofenzement HOZ Q mit dem Titandioxid-reichen Hüttensand HS Q wird im weiteren Verlauf der Hydratation schneller verbessert als beim Hochofenzementen mit Hüttensand HS E. Hier müssen zunächst die aus einer durch Titandioxid bedingten, kinetisch motivierten Erstreaktion entstandenen Reaktionsprodukte in festigkeitsprägende Hydratationsprodukte gewandelt werden. Dies geschieht möglicherweise vor allem durch die im Vergleich zu Hüttensand HS E verhältnismäßig schnelle Reaktion der zunächst gebildeten sehr reinen, geringviskosen Silikathydrogele zu Calciumsilikathydrogelen.

Im Falle von Hüttensand HS B erfolgt eine langsame Korrosion, deren Reaktionsprodukte kontinuierlich in festigkeitsfördernde Hydratationsprodukte gewandelt werden. Somit ergibt sich zu allen Hydratationszeitpunkten eine gute Normmörteldruckfestigkeit des entsprechenden Hochofenzements.

Hüttensand HS O schließlich besteht aus einem sehr energiereichen Glas, das sich wahrscheinlich aufgrund hoher Temperatur der Schmelze unmittelbar vor der Granulation in einem sehr spannungsarmen Zustand befindet. Das heißt, dieses Hüttensandglas enthält kaum vorgeprägte Verbindungen oder Kristallkeimvorstufen. Die vergleichsweise starke Korrosion in Wasser verläuft deshalb ohne kinetisch motivierte Glasentspannungsreaktionen wie etwa beim TiO₂-reichen Hüttensand HS Q. Die Reaktion mit Wasser führt vielmehr unmittelbar zu calciumreichen Silikathydrogelen, die eine sehr gute Ausgangssituation für die Ausprägung hoher Frühfestigkeiten darstellen und kaum einer Wandlung durch Eindiffundieren von Calcium bedürfen.

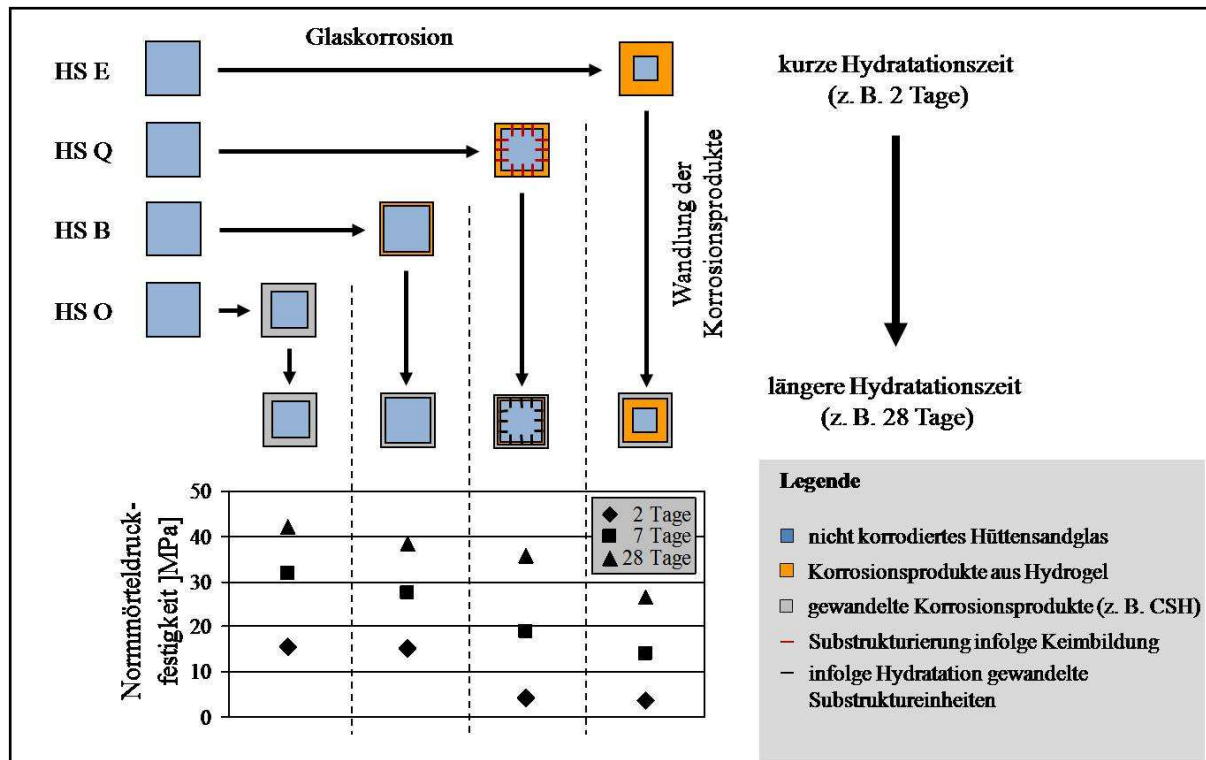


Bild 5-42: Schematische Darstellung der Korrosion von Hüttensanden in wässrigem Milieu, der Wandlung der primären Korrosionsprodukte und der daraus resultierenden Normmörteldruckfestigkeit der entsprechenden Hochofenzemente.

Hüttensande lassen sich nach den in dieser Arbeit aufgestellten Hypothesen, der Silikathydrogelhypothese und der Hypothese zum Titandioxid-Effekt, in verschiedene Typen einteilen. Nicht allein ihre chemische Zusammensetzung, sondern auch ihr durch die Granulationsbedingungen geprägter energetischer Zustand bestimmen die Zeit, nach der der Aufbau festigkeitsprägender bzw. der Abbau festigkeitsmindernder Hydratphasen und somit die Ausprägung der gewünschten technischen Leistungsmerkmale erfolgt.

6 Zusammenfassung

Die Qualität von Hüttensanden wird in der Baupraxis vor allem an der Festigkeitsentwicklung der daraus hergestellten hochofenzementgebundenen Baustoffe bemessen. Trotz der etwa 100 Jahre währenden erfolgreichen Anwendung von Hüttensanden als Zementhauptbestandteil blieb die Beziehung zwischen der Festigkeitsentwicklung von Hochofenzementen und den Hydratationsreaktionen ihrer Bestandteile Hüttensand, Portlandzementklinker und Sulfatträger bis heute weitgehend unklar. Bis auf wenige, nicht uneingeschränkt gültige Qualitätskriterien für Hüttensande, die vor allem empirisch abgeleitet wurden, ist eine sichere Beurteilung der Qualität von Hüttensanden anhand ihrer chemischen Zusammensetzung nicht möglich. Die Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Hüttensanden als Zementbestandteil erfolgt bis heute durch die aufwändige experimentelle Prüfung der Normmörteldruckfestigkeit der Hochofenzemente. Dies liegt darin begründet, dass nicht allein das Ausmaß der chemischen Reaktionen während der Hydratation von Hochofenzementen die physikalischen Eigenschaften der hochofenzementgebundenen Baustoffe bestimmt. Eine viel wichtigere Rolle spielen die physikalischen Eigenschaften der je nach verwendetem Hüttensand gebildeten Reaktionsprodukte.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungsergebnisse lassen sich zu einem deutlich schärferen Bild der Hydratation von Hüttensanden zusammenfügen, als es bisher gezeichnet wurde. Wesentlicher Unterschied zu bisherigen Untersuchungen zur Reaktivität von Hüttensanden ist die konsequente Beobachtung der chemischen Reaktionen der Hüttensande und die daraus abgeleitete stöchiometrische Zuordnung der Hüttensandbestandteile zu den verschiedenen Haupthydratationsreaktionen. Hüttensande reagieren bei der Hydratation von Hochofenzementen nach verschiedenen Mechanismen. Als das entscheidende Kriterium für die Qualität von Hüttensanden hat sich der Silikatgehalt der Hüttensande herauskristallisiert. Enthält ein Hüttensand mehr Silizium, als durch seine anderen Bestandteile wie Aluminium und Calcium gebunden werden kann, dann verbleibt ein ungebundener Siliziumüberschuss. Für die stöchiometrische Berechnung dieses Siliziumüberschusses müssen wiederum die für die Bindung von Silizium zur Verfügung stehenden Anteile dieser Bestandteile ermittelt werden. Beispielsweise steht für die Siliziumbindung der Aluminiumanteil nicht zur Verfügung, der in gemischten Magnesium-Aluminium-Hydroxiden gebunden wird.

Zwischen dem Silikatüberschuss eines Hüttensandes und der Normmörteldruckfestigkeit des daraus hergestellten Hochofenzementes besteht eine umgekehrt lineare Beziehung. Wenn Hüttensande einen geringen rechnerischen Siliziumüberschuss aufweisen, sind die Normmörteldruckfestigkeiten der entsprechenden Hochofenzemente stets gut. Ist der Siliziumüberschuss im Hüttensand sehr hoch, dann sind die Normmörteldruckfestigkeiten gering. Der Siliziumüberschuss führt zur Ausbildung Silikat-reicher gelartiger Korrosionsschichten um die Hüttensandpartikel. Die Silikathydrogele sind plastisch und übertragen diese Eigenschaft auch auf den Zementstein. Bei Druckbelastung während der Festigkeitsprüfung nimmt das mit einem solchen Hüttensand hergestellte Hochofenzementnormmörtelprisma die mechanische Energie durch plastische Verformung auf und setzt sie in innere Zugbelastung um. Der Verbund zwischen Gelhülle und noch nicht korrodiertem Hüttensandpartikelkern weist lediglich eine geringe Zugbelastbarkeit auf. Deshalb gibt ein hochofenzementgebundenes Normmörtelprisma mit einem silikatreichen

Hüttensand der Druckbelastung bereits früh nach. Bei mittlerem Siliziumüberschuss der Hüttensande ergeben sich erwartungsgemäß mittlere Druckfestigkeiten.

Der auffällige, stark negative Einfluss eines erhöhten Titandioxid-Gehaltes im Hüttensand insbesondere auf die Frühfestigkeiten der entsprechenden Hochofenzemente lässt sich nur teilweise mit der in dieser Arbeit entwickelten Silikathydrogel-Hypothese erklären. Zwar ist das in Hochofenzementen mit Titandioxid-reichen Hüttensanden detektierte Silikathydrogel ausgesprochen rein und nicht ausschließlich um die Hüttensandpartikel lokalisiert, sondern teilweise gleichmäßig im Gefüge verteilt, aber der eigentliche Titandioxid-Effekt ist auf eine Gefügeschwächung in den Hüttensandpartikeln zurückzuführen. Nach der in dieser Arbeit entwickelten Hypothese führt die stark mineralisierende Wirkung von Titandioxid bereits in der flüssigen Hochofenschlacke zu einer Matrixverdichtung durch Ausprägung von Kristallkeimvorstufen. Bei Kontakt mit Wasser werden die Glasbestandteile ausreichend stark mobilisiert, sodass aus den Kristallkeimvorstufen – wie bei der meistens thermisch aktivierten aber auch durch Wasser unterstützten technischen Wandlung von Glas in Glaskeramik – Kristallkeime und schließlich Kristallite wachsen können. In der Regel entspricht die Zusammensetzung der Kristallkeime und Kristallite nicht der der Hüttensandglasmatrix, aus der sie sich differenzieren. Dies führt zur Entmischung des Hüttensandglases, bei der auch eine nicht-kristalline Restmasse entsteht, die die Kristallite umschließt. Die quasi-kristallinen Anteile der so differenzierten Hüttensandpartikel sind widerstandsfähiger gegenüber lösendem Angriff des wässrigen Milieus im hydratisierenden Hochofenzement als die amorphe Glasrestmasse. Der lösende Angriff führt zu einer selektiven Auflösung oder zumindest zu einer Destabilisierung der Glasrestmasse und destabilisiert auf diese Weise das Hüttensandkorn. Diese zusätzliche Gefügeschwächung wurde als der eigentliche Titandioxid-Effekt identifiziert.

Hüttensande, bei denen die Differenzierung in kristalline und amorphe Partikelanteile bereits vor der Granulation begonnen hat, zeigen ein ähnliches Verhalten wie Titandioxid-reiche Hüttensande. Die starke Verringerung der Normmörteldruckfestigkeit erfolgt aufgrund der höheren Korrosionsresistenz dieser Partikel jedoch etwas verzögert.

Aluminiumreiche Hüttensande können die Wirkung von Titandioxid nur teilweise kompensieren. Das Aluminium verringert durch die Bindung von Silizium vor allem die Entstehung der von Titandioxid-reichen Hüttensanden gebildeten besonders kritischen reinen Silikathydrogele und die damit verbundene Destabilisierung des Zementsteingefüges. Die partikelintern ausgelöste mineralisierende Wirkung des Titandioxids ist jedoch eine kinetisch gesteuerte Reaktion und durch Aluminium oder andere Glasbestandteile nicht zu beeinflussen. Der eigentliche Titandioxid-Effekt ist somit nicht vollständig aufzuheben.

Die in dieser Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse über die Ursachen geringer Frühfestigkeiten von Hochofenzementen wurden gezielt zur deren Verbesserung umgesetzt. Die entscheidende Ursache für verringerte Frühfestigkeiten von Hochofenzementen besteht in der Bildung von plastischem Silikathydrogel aus überschüssigem Silizium des Hüttensands. Die Existenz dieser Hydrogele reduziert die Frühfestigkeiten unter das potenzielle Leistungsniveau der betreffenden Hochofenzemente. Für die Bindung dieses überschüssigen Siliziums steht im Hüttensandglas zu wenig Aluminium und Calcium zur Verfügung. Deshalb wurde erfolgreich versucht, durch Zugabe reaktiver Aluminate die Frühfestigkeit der

Hochofenzemente mit leistungsschwachen Hüttensanden zu erhöhen. Die 2-Tage-Festigkeit dieser Hochofenzemente konnte durch Metakaolin und Calciumaluminatzement gezielt erhöht werden, ohne gleichzeitig die Endfestigkeiten zu erhöhen. Die Frühfestigkeiten von Hochofenzementen mit Titandioxid-reichen Hüttensanden werden annähernd verdoppelt. Dadurch wird nochmals der besondere Charakter der von Titandioxid-reichen Hüttensanden gebildeten Silikathydrogele unterstrichen.

Mit den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen über die Hydratation von Hüttensanden lassen sich die Eigenschaften von hochofenzementgebundenen Baustoffen in der Baupraxis besser verstehen und gezielt verbessern.

7 Nomenklatur und Abkürzungen

AH	Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$
Al_{Td}	tetraedrisch koordinierte Aluminiumkerne
Al_{Oh}	oktaedrisch koordinierte Aluminiumkerne
Al_{nh}	rechnerisch nicht in Hydrotalcit-ähnlicher Phase ($\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \times 3\text{H}_2\text{O}$) gebunden
AnH	Anhydrit
CA	Calciumaluminatzement
C_3A	Tricalciumaluminat
C_2S	Dicalciumsilikat
C_3S	Tricalciumsilikat
CSH	Calciumsilikathydrat
CH	Portlandit
C_2ASH_8	Gehlenithydrat
C_3AH_6	Hydrogrossular, Hydrogranat
cm	Zentimeter
d	Tag
DEV	Deutsches Einheitsverfahren
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
EDX	Energiedispersiver Röntgendetektor
EN	Europäische Norm
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
g	Gramm
HOZ	Hochofenzement
HS	Hüttensand
l	Liter
J	Joule
KL	Klinker
kg	Kilogramm
krist	kristallin bzw. teilkristallin
KS	Kalkstein
LöWä	Lösungswärme
MK	Metakaolin
M.-%	Masseprozent
mg	Milligramm
ml	Milliliter
mol	Mol ($6,022 \times 10^{23}$ Teilchen)
nm	Nanometer
ppm	Parts per Million (10^{-6}g/g)
PZ	Portlandzement
RA	Reaktives Aluminat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s	Sekunde
s.	siehe
SiÜb	Siliziumüberschuss

SF	Stichfestigkeit
ST	Sulfatträger
t	Zeit
upm	Umdrehungen pro Minute
V.-%	Volumenprozent
vgl.	vergleiche
Vergr.	Vergrößerung
w/f	Wasser/Feststoff-Verhältnis
°C	Grad Celsius
ρ	Dichte in g/cm ³
μg	Mikrogramm
μm	Mikrometer

8 Literaturverzeichnis

- [And 66] Andryukhina, T.D.: Relationship between chemical resistance of glass and cooling rate. In: Glass and Ceramics 23 (1966), S. 576-578
- [Bea 71] Beall, G.H.: Structure, properties, and applications of glass-ceramics. In: Hench, L. L.; Freiman, S. W. (eds.): Advances in nucleation and crystallization in glasses : Symposium of the Glass Division of the American Ceramic Society, April 26 - 28, 1971. Columbus, Ohio : The American Ceramic Society, 1971 (Special publication of the American Ceramic Society 5), S. 251-261
- [Bre 05-1] Brew, D.M.R.; Glasser, F.P.: Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels. In: Cement and Concrete Research 35 (2005), S. 85-98
- [Bre 05-2] Brew, D.M.R.; Glasser, F.P.: The magnesia-silica-gel phase in slag cements : Alkali (K, Cs) sorption potential of synthetic gels. In: Cement and Concrete Research 35 (2005), S. 77-83
- [Bro 00] Brodersen, H.A.; Bruckmann, J.: Wirkungsmechanismen in hüttensandhaltigen Bindemitteln. In: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde (Hrsg.): Ibausil, 14. Internationale Baustofftagung, 20. - 23. September 2000, Weimar, Bundesrepublik Deutschland, Bauhaus-Universität Weimar : Tagungsbericht Bd.1. Weimar, 2000, S. 159-165
- [Bus 67] Busch, H.; Petzold, A.: Beitrag zur Kenntnis der hydraulischen Eigenschaften von Hochofenschlacken. In: Silikattechnik 18 (1967) 3, S. 92
- [Con 84] Conradt, R.; Scholze, H.: Glass corrosion in aqueous media : A still unsolved problem? In: Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro (1984) 5, S. 73-77
- [Cze 60] Czernin, W.: Zementchemie für Bauingenieure. Wiesbaden : Bauverlag, 1960
- [D'An 54] D'Ans, J.; Eick, H.: Untersuchungen über das Abbinden hydraulischer Hochofenschlacken. In: Zement-Kalk-Gips 7 (1954) 12, S. 449-459
- [Dem 80] Demoulian, E.; Gourdin, P.; Hawthorn, F.; Vernet, C.: Influence de la composition chimique et de la texture des laitiers sur leur hydraulicité. In: 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris 1980 : Vol. 2: Communications. Paris : Ed. Septima, 1980, S. III.151-III.156
- [Die 49] Dietzel, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. In: Glas Technische Berichte 22 (1948-49), S. 21-225
- [DIN 04] Norm: DIN EN 197-1 : 2004 Zement – Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement

- [DIN 05] Norm: DIN EN 196-1 : 2005-05 Prüfverfahren für Zement : Teil 1 : Bestimmung der Festigkeit
- [DIN 07] Norm: DIN 51730 : 2007-09. Prüfung fester Brennstoffe : Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens
- [DIN 08] Norm: DIN EN 196-6 : 2008-05 Prüfverfahren für Zement : Teil 6 : Bestimmung der Mahlfineinheit
- [Doh 67] Doherty, P.E.; Lee, D.W.; Davis, R.S.: Direct observation of the crystallization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses containing TiO_2 . In: Journal of the American Ceramic Society 50 (1967), S. 77-81
- [Dro 74] Dron, R.: Experimental and theoretical study of the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system. . In: The VI. International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, September, 1974 : Supplementary paper, section 1-3. Moscow, 1974, Paper 9-5
- [Dut 90] Dutta, D.K.; Borthakur, P.C.: Activation of low lime high alumina granulated blast furnace slag by anhydrite. In: Cement and Concrete Research 20 (1990), S. 711-722
- [Ehr 01] Ehrenberg, A.: Zur Optimierung der Korngrößenverteilung von hüttensandhaltigen Zementen. Duisburg : Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken (FEhS), 2001 (Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken 10)
- [Ehr 06-1] Ehrenberg, A.: Hüttensand – Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft : Teil 1. In: Beton-Information (2006) 4, S. 35-63
- [Ehr 06-2] Ehrenberg, A.: Hüttensand – Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft : Teil 2. In: Beton-Information (2006) 5, S. 67-95
- [Ehr 08-1] Ehrenberg, A.; Israel, D.; Kühn, A.; Ludwig, H.M.; Tigges, V.; Wassing, W.: Hüttensand: Reaktionspotenzial und Herstellung optimierter Zemente. Teil 1 In: Cement International (2008) 2, S. 90-96
- [Ehr 08-2] Ehrenberg, A.; Israel, D.; Kühn, A.; Ludwig, H.M.; Tigges, V.; Wassing, W.: Hüttensand: Reaktionspotenzial und Herstellung optimierter Zemente. Teil 2 In: Cement International (2008) 2, S. 82-92
- [FEh 08] FEhS – Institut für Baustoff-Forschung (Hrsg.): Eisenhüttenschlacken : Statistik. Duisburg, 2008
<http://www.fehs.de/schlacke/statistik.php> (Download: 21.11.2008)
- [Fen 94] Feng, X.: Surface layer effects on waste glass corrosion. In: Barkatt, Aaron (ed.): Scientific basis for nuclear waste management XVII : symposium held November 29 - December 3, 1993, Boston, Massachusetts, USA ; 17th

Materials Research Society Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Pittsburgh, PA : Materials Research Society, 1994 (Materials Research Society Symposia Proceedings 333), S. 55-68

- [Fei 18-1] Feild, A.; Royster, P.H.: Slag viscosity tables for blast-furnace work. Washington : Department of the Interior, Bureau of Mines, 1918 (Technical Paper 187)
- [Fei 18-2] Feild, A.; Royster, P.H.: Temperature-viscosity relations in the ternary system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Washington : Department of the Interior, Bureau of Mines, 1918 (Technical Paper 189)
- [Fri 85] Frigione, G.; Sersale, R.: The influence of the chemical composition of the clinker on the strength properties of blast furnace slag cement. In: Cement and Concrete Research 15 (1985), S. 159-166
- [Got 85] Goto, S.; Yoshii, T.; Daimon, M.: Effects of the thermal history of the hydraulic properties of slags. In: Cement and Concrete Research 15 (1985), S. 964-968
- [Gre 07] Greiner, E.: Über die Abhängigkeit der Viskosität in Silikatschmelzen von ihrer chemischen Zusammensetzung. Jena : Universität, Diss., 1907
- [Grü 28] Grün, R.: Der Hochofenzement und seine Verwendung. 4. Aufl. Berlin : Verl. Zement und Beton, 1928
- [Grü 42] Grün, R.: Verwendbarkeit der Hochofenschlacke in der Zementindustrie : Bericht Nr. 30 des Ausschusses für die Verwertung der Hochofenschlacke beim Verein Deutscher Eisenhüttenleute. In: Stahl und Eisen 62 (1942) 15, S. 301-307
- [Han 80] Hanada, T.; Soga, N.: Co-Ordination of titanium sodium silicate glasses. In: Journal of Non-Crystalline Solids 38-39 (1980), S. 105-110
- [Haw 80] Hawthorn, F.; Demoulian, E.; Gourdin, P.; Vernet, C.: Laiters et clinkers : influences réciproques. In: 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris 1980 : Vol. 2: Communications. Paris : Ed. Septima, 1980, S. III.145-III.150
- [Hel 97] Helebrandt, A.: Kinetics of corrosion of silicate glasses in aqueous solutions. In: Ceramics-Silikáty 41 (1997), S. 147-151
- [Hen 78] Hench, L.L.; Clark, D.E.: Physical chemistry of glass surfaces. In: Journal of Non-Chrystalline Solids 28 (1978), S. 83-105
- [Hoo 87] Hooton, R.D.: The reactivity and hydration products of blast furnace slag. In: Malhotra, V.M. (ed.): Supplementary cementing materials for concrete.

Ottawa : Energy, Mines, and Resources Canada, Canada Centre for Mineral and Energy Technology, 1987, S. 247-288

- [Hug 54] Huggins, M.L.: The structure of glass. In: Journal of The American Ceramic Society 39 (1954), S. 172-175
- [Ing 95] Ingram, M.D.; Bunde, A.; Meyer, M.: The dynamic structure of glassy materials. In: Glass science and technology 68 (1995), S. 59-66
- [Jas 93] Jasmund, K.; Lagaly, G. (Hrsg.): Tonminerale und Tone : Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt. Darmstadt : Steinkopff-Verl. 1993
- [Kat 84] Katsuhiko, Y.; Yasuaki, U.; Kenji, M.; Tsutimu, Y.: Glass forming region and Ti^{4+} co-ordination number in R_2O-TiO_2 ($R=Rb, K, Na$) and $BaO-TiO_2$ binary glasses. In: Journal of the Ceramic Society of Japan 92 (1984), S. 481-484
- [Kat 99] Katyal, N.K.; Ahluwalia, S.C.; Parkash, R.: Effect of TiO_2 on the hydration of tricalcium silicate. In: Cement and Concrete Research 29 (1999), S. 1851-1855
- [Kei 42] Keil, F.: Merkblatt für Zementschlacke. In: Zement 31 (1942) 19-20
- [Kei 61] Keil, F.: Hüttenschlacken, besonders Hochofenschlacken. In: Akademischer Verein Hütte (Hrsg.): Hütte : Taschenbuch für Eisenhüttenleute. Eisenhütte. 5. Aufl. Berlin : Ernst & Sohn, 1961, S. 577-590
- [Kei 63] Keil, F.: Hochofenschlacke. 2. Aufl. Düsseldorf : Verl. Stahleisen, 1963
- [Kei 71] Keil, F.: Zement : Herstellung und Eigenschaften. Berlin : Springer, 1971
- [Kre 80] Krenkler, K.: Chemie des Bauwesens : Bd. 1: Anorganische Chemie. Berlin : Springer, 1980
- [Küh 58] Kühl, H.: Zement-Chemie : Bd. II: Das Wesen und die Herstellung der hydraulischen Bindemittel. 3. Aufl. Berlin : Verl. Technik, 1958
- [Lan 01] Lang, E.: Hydraulizität und Glasstruktur von Hüttensand. In: Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken (FeHS) (Hrsg.): Tätigkeitsbericht 1998-2000. Duisburg, 2001, S. 63-67
- [Leb 40] Lebedev, A.A.: Die Struktur von Gläsern nach den Daten der Röntgenstrukturanalyse und Untersuchungen der optischen Eigenschaften. In: Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR : Physical series 4 (1940), S. 584-587
- [Leb 21] Lebedev, A.A.: Über Polymorphismus und das Kühlen von Glas. In: Arb. Staatl. opt. Inst. Leningrad 2 (1921) 10

- [Loc 60] Locher, F.W.: Hydraulische Eigenschaften von kalkreichen Gläsern des Systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Düsseldorf : Verein Dt. Zementwerke, 1960 (Schriftenreihe der Zementindustrie 25)
- [Man 94] Mantel, D.G.: Investigation into the hydraulic activity of five granulated blast furnace slags with eight different Portland cements. In: ACI Materials Journal (1994) 5, S. 471-477
- [McC 31] McCaffrey, R.S. and Coworkers: Viscosity of blast-furnace slags. New York : The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1931 (Technical Publication 383)
- [McM 64] McMillian, P.W.: Glass-ceramics. London : Academic Pr., 1964
- [Muß 38] Mußnug, G.: Die hydraulischen Eigenschaften der Hochofenschlacke. In: Mitteilungen aus den Forschungsanstalten des GHH-Konzerns 6 (1938) 7, S. 153-180
- [Olb 99] Olbrich, E.: Struktur und Reaktionsfähigkeit von Hüttensandglas. Clausthal : TU, Diss., 1999
- [Olb 01] Olbrich, E.; Frischat, G.H.: Corrosion of granulated blast furnace slags in aqueous solutions. In: Glass science and technology 74 (2001) 4, S. 86-96
- [Pél 98] Pélikan, P.; Liška, M.; Lukáč, P.; Analík, J.; Lesný, J.: Electron paramagnetic resonance spectroscopy of γ -radiation-induced paramagnetic centers in titania-bearing sodium-silicate glasses. In: Journal of American Ceramic Society 81 (1998) 9, S. 2278-2284
- [Pas 08] Passow, H.: Die Hochofenschlacke in der Zementindustrie. Würzburg : Stubers, 1908
- [Pas 13] Passow, H.: Hochofenzement : Kurzer Leitfaden für die Erzeugung und Verwendung von Hochofenzement. 3. Aufl. Berlin : Verl. der Tonindustrie-Zeitung, 1913
- [Pas 19] Passow, H.: Schlacken als Betonzuschläge. Charlottenburg : Zementverl., 1919 (Mitteilungen aus der chemisch-technischen Versuchsstation IV)
- [Por 72] Porai-Koshits, E.A.; Evstropiev, K.S.: Discussion on the modern state of the crystallite hypothesis of glass structure. In: Journal of non-crystalline solids 11 (1972), S. 170-172
- [Reg 80] Regourd, M.: Structure and behaviour of slag portland cement hydrates. In: 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris 1980: Vol. 2: Communications. Paris : Ed. Septima, 1980, S. III.105-III.111

- [Ric 92] Richardson, I.G.; Groves, G.W.: The composition and structure of C-S-H-gels in cement pastes containing blast furnace slags. In: 9th International Congress on the Chemistry on Cement, New Delhi, India : Vol. IV.: Communication papers ; Theme III: Chemistry of hydration of cements and cementitious systems. New Delhi : National Council for Cement and Building Materials, 1992, S. 350-356
- [Ric 02] Richardson, M.J.; Biernacki, J.J.; Stutzman, P.E.; Bentz, D.P.: Stoichiometry of Slag Hydration with Calcium Hydroxide. In: Journal of The American Ceramic Society 85 (2002), S. 947-953
- [Roy 71] Roy, R.: Alternative to the random network structure for glass: nonuniformity as a general condition. In: Hensch, L.L.; Freiman, S.W. (eds.): Advances in nucleation and crystallization in glasses : symposium of the Glass Division of the American Ceramic Society, April 26 - 28, 1971. Columbus, Ohio : The American Ceramic Society, 1971 (Special publication of the American Ceramic Society 5), S. 51-60
- [Roy 82] Roy, D.M.; Idorn, G.M.: Hydration, structure, and properties of blast furnace slag cements, mortars, and concrete. In: Journal of the American Concrete Institute (1982) 6, S. 444-457
- [Roy 92] Roy, A.; Schilling, P.-J.; Eaton, H.C.; Malone, P.G.; Brabston, W.N.; Wakely, L.D.: Activation of Ground Blast-Furnace Slag by Alkali-Metal and Alkaline-Earth Hydroxides. In: Journal of The American Ceramic Society 75 (1992), S. 3233-3240
- [Sal 08] Salzer, R.; Paasch, S.: ²⁹Si-NMR-Spektrum einer Silicatlösung, am Beispiel Wasserglas. Berlin : Fachinformationszentrum Chemie (FIZ Chemie), 2008
URL: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/nmr_spek/andere_kerne.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/nmr_spek/m_46/nmr_8_5_1/beispiel/si29verschiebbsp_m46te0403.vscml.html (Download: 01.11.2008)
- [Sch 60] Schulze, K.-K.: Die wichtigsten Einflussgrößen bei der Kristallisation von saurer Schlacke unter besonderer Berücksichtigung der Verwendbarkeit für Baustoffe. Clausthal : TU, Dipl.-Arb., 1960
- [Sch 63] Schwiete, H. E.; Dölbor, C. F.: Einfluss der Abkühlungsbedingungen und der chemischen Zusammensetzung auf die hydraulischen Eigenschaften von Hämatitschlacken. Köln ; Opladen : Westdt. Verl., 1963 (Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen 1186)
- [Sch 66] Schwiete, H. E.; Ludwig, U.; Rivas Roz, J. J.: Das hydraulische Reaktionsvermögen von Hüttensanden in Bindemittelmischungen und die entstehenden Hydratationsneubildungen. Aachen, 1966

- [Sch 68] Schröder, F.: Slags and slag cements. In: Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokio, 1968, held October 7 - 11, 1968 : Vol. 4: Admixtures and special cements. Tokio, 1969, S. 149-199
- [Sch 69] Schwiete, H. E.; Otto, P.: Einfluss der Granulationstemperatur und der chemischen Zusammensetzung von Hochofenschlacke auf die Festigkeit von Hochofenzement. Köln ; Opladen : Westdt. Verl., 1969 (Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen 2055)
- [Sch 88] Scholze, H.: Glas : Natur, Struktur und Eigenschaften. Berlin : Springer, 1988
- [Sch 08] Schneider, C.: Zur Konstitution von Hüttensand, seiner quantitativen Bestimmung und seinem Festigkeitsbeitrag im Zement. Clausthal : TU, Diss., 2007
http://www.gbv.de/dms/clausthal/E_DISS/2008/db109176.pdf (Download: 17.11.2008)
- [See 08] Seemann, S.: Einfluss des Mahlsystems und der Mahlatmosphäre auf die Zementeigenschaften. Clausthal : TU, Diss., 2008
- [Sha 84] MacLellan, G.W. ; Shand, E.B.: Glass engineering handbook. 3. ed. New York : McGraw-Hill, 1984
- [Sha 01] Sha, W.; Pereira, G.B.: Differential scanning calorimetry study of hydrated ground granulated blast-furnace slag. In: Cement and Concrete Research 31 (2001), S. 327-329
- [Shi 03] Shi, C.: On the state and role of alkalis during the activation of alkali-activated slag cement. In: 11th International Congress on the Chemistry of Cement : Durban, South Africa, 11 - 16 May. o.O., 2003, S. 2097-2105
- [Sil 08] Siligardi, C.; Lusvarghi, L.; Montorsi, M.; Vernia, C.: Sintering and crystallization of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ glasses containing different amount of Al_2O_3 . In: Journal of American Ceramic Society 91 (2008) 3, S. 990-995
- [Sim 70] Simmons, J. H.; Napolitano, A.; Macedo, P. B.: Supercritical Viscosity Anomaly in Oxide Mixtures. In: The journal of chemical physics 53 (1970) 3, S. 1165
- [Sme 85] Smets, B. M. J.; Tholen, M.G.W.: The pH dependence of the aqueous corrosion of glass. In: Physics and Chemistry of Glasses 26 (1985) 3, S. 60-63
- [Smo 65] Smolczyk, H.-G.: Die Hydratationsprodukte hüttensandreicher Zemente. In: Zement-Kalk-Gips (1965) 5, S. 238-246
- [Smo 80] Smolczyk, H.G.: Slag structure and identification of slags. In: 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris 1980 : Vol. 1: Principal reports. Paris : Ed. Septima, 1980, S. III-1/3-III-1/17

- [Smo 81] Smolczyk, H.-G.: Zum Einfluss des Klinkers auf die Festigkeitsentwicklung von Hochofenzement. In: Beton-Information (1981) 4, S. 43-49
- [Sol 58] Solacolu, S.: Die Bedeutung der thermischen Gleichgewichte des Systems $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ für das Schmelzen und Granulieren der Hochofenschlacken. In: Zement-Kalk-Gips (1958) 4, S. 125-136
- [Sta 98] Stark, J., Wicht, B.: Anorganische Bindemittel : Zement, Kalk, Spezielle Bindemittel. Weimar : Univ.-Verl., Bauhaus-Univ., 1998 (Schriften der Bauhaus-Universität Weimar 109)
- [Ste 71] Stewart, D.R.: TiO_2 and ZrO_2 as nucleants in a lithia aluminosilicate glass-ceramics. In: Hench, L.L.; Freiman, S.W. (eds.): Advances in nucleation and crystallization in glasses : symposium of the Glass Division of the American Ceramic Society, April 26 - 28, 1971. Columbus, Ohio : The American Ceramic Society, 1971 (Special publication of the American Ceramic Society 5), S. 83-90
- [Tam 98] Tammann, G.: Ueber die Viskosität unterkühlter Flüssigkeiten. In: Zeitschrift für physikalische Chemie 25 (1889), S. 17-32
- [Tam 33] Tammann, G.: Der Glaszustand. Leipzig : Voss, 1933
- [Thi 08] Thienel, K.-Ch.: Bauchemie und Werkstoffe des Bauwesens : Chemie und Eigenschaften mineralischer Baustoffe und Bindemittel ; Vorlesungsskript Frühjahrstrimester 2008. München : Univ. der Bundeswehr, 2008
URL:
<http://www.unibw.de/bauv3/lehre/skripten/1chemieundeigenschaftenanorganischerbaustoffeundbindemittel2008.pdf> (Download: 01.11.2008)
- [Tom 71] Tomozawa, M.: Effects of oxide nucleating agents on phase separation of simple glass systems. In: Hench, L.L.; Freiman, S.W. (eds.): Advances in nucleation and crystallization in glasses : symposium of the Glass Division of the American Ceramic Society, April 26 - 28, 1971. Columbus, Ohio : The American Ceramic Society, 1971 (Special publication of the American Ceramic Society 5), S. 41-50
- [VDE 99] Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh) (Hrsg.): Stahl-Fibel. Düsseldorf : Verl. Stahleisen, 1999
- [Vog 19] Vogt, J.H.L.: Die Sulfidschmelzen und die Sulfid : Silikatschmelzen. Kristiania : Dybwad i Komm., 1919 (Skifter utg. av Videnskapsselskapet i Kristiania : 1. Mat.-naturv. kl. ; 1918,1)
- [Vog 65] Vogel, W.: Struktur und Kristallisationsverhalten der Gläser. Leipzig : Dt. Verl. für die Grundstoffindustrie, 1965

- [Vog 82] Vogel, W.; Höland, W.: Nucleation and crystallization kinetics of an MgO-Al₂O₃-SiO₂ base glass with various dopants. In: Simmons, J.H. (ed.): Nucleation and crystallization in glasses : Proceedings of a symposium held at the Sheraton-Washington Hotel, Washington, D.C., May 1981, during the 83rd annual meeting of the American Ceramic Society. Columbus, Ohio : American Ceramic Soc., 1982 (Advances in ceramics 4), S. 125-145
- [Vog 94] Vogel, W.: Glass Chemistry. 2. ed. Berlin : Springer, 1994
- [Wan 01] Wang, P.Z.; Trettin, R.; Rudert, V.; Umlauf, R.: Einfluss der primären Phasenausscheidung auf die hydraulische Reaktivität von durch Granulation abgeschreckte Hochofenschlacken. In: Zement-Kalk-Gips 51 (2001) 11, S. 646-653
- [Wan 02] Wang, P.Z.; Rudert, V.; Lang, E.; Trettin, R.: Einfluss des TiO₂-Gehaltes auf die Reaktivität von Hüttensanden. In: Cement International (2002) 1, S. 120-128
- [Wan 03] Wang, P.Z.; Trettin, R.; Rudert, V., Umlauf, R.: Recrystallisation of granulated blast-furnace slags and the significance for the hydraulic reactivity. In: Advances in Cement Research 15 (2003) 1, S. 29-33
- [Wan 05] Wang, P. Z.; Trettin, R.; Rudert, V.: Zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Hüttensand auf die Reaktivität im Zementssystem. In: GDCh-Fachgruppe Bauchemie (Hrsg.): Tagung Bauchemie : GDCh-Fachgruppe Bauchemie, 7. und 8. Oktober 2004 in Erlangen. Frankfurt am Main : GDCh, 2005 (Monographie der Gesellschaft Deutscher Chemiker 31), S. 283-287
- [War 34] Warren, B.E.: X-ray determination of structure of glass. In: Journal of the American Ceramic Society 17 (1934), S. 249-254
- [Was 83] Wassick, T.A.; Doremus, R.H.; Lanford, W.A.; Burman, C. : Hydration of soda-lime silicate glass : Effect of alumina. In: Journal of Non-Crystalline Solids 54 (1983) 1-2, S. 139-151
- [Was 03-1] Wassing, W.: Zusammenhang zwischen chemischer Reaktivität von Hüttensanden und der Mörteldruckfestigkeit daraus hergestellter Hochofenzemente. In: Cement International (2003) 5, S. 94-109
- [Was 03-2] Wassing, W.: Hüttensand : Chemische Reaktivität und Zementdruckfestigkeit. In: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde; Stark, J. (Hrsg.): Ibausil, 15. Internationale Baustofftagung, 24. - 27. September 2003, Weimar, Bundesrepublik Deutschland ; Tagungsbericht ; Bd. 1. Weimar : Bauhaus-Univ., 2003, S. 415-424.

- [Was 05] Wassing, W.: Einfluss der Zusammensetzung des Hüttensandes auf seine Reaktivität. Vortrag auf der Technisch-wissenschaftliche Zementtagung, 27.-28.10.2005, Nürnberg
- [Was 08-1] Wassing, W.; Tigges, V.: The significance of the silicate in granulated blastfurnace slags for the early strength of blastfurnace cement mortars and concretes. In: Cement International (2008) 2, S. 98-109
- [Was 08-2] Wassing, W.; Tigges, V.: Verbesserung der Frühfestigkeit von Hochofenzementmörteln und -betonen durch Bindung von Silikathydrogelen mit reaktiven Aluminaten. In: Cement International (2008) 5, S. 62-78.
- [Wey 51] Weyl, W.A.: Coloured glasses. Sheffield : Society of Glass Technology, 1951
- [Wey 75] Weyl, W.A.: Structure of subsurface layers and their role in glass technology. In: Journal of Non-Crystalline Solids 19 (1975), S. 1-25
- [Wis 78] Wischers, G.: Aufnahme und Auswirkungen von Druckbeanspruchungen auf Beton. In: Beton 28 (1978) 2, S. 63-67
- [Wol 03] Wolter, A.; Frischat, G.H.; Olbrich, E.: Investigation of granulated blast furnace slag (GBFS) reactivity by SNMS. In: 11th International Congress on the Chemistry of Cement : Durban, South Africa, 11 - 16 May. o.O., 2003, S. 1866-1877
- [Wu 90] Wu, X.; Jiang, W.; Roy, D.M.: Early activation and properties of slag cement. In: Cement and Concrete Research 20 (1990), S. 961-974
- [Wys 03] Wyss, H.M.: Microstructure and mechanical behavior of concentrated particle gels. Zürich : ETH, Diss., 2003
URL: <http://e-collection.ethbib.ethz.ch/view/eth:26540> (Download: 01.11.2008)
- [Wys 05] Wyss, H.M.; Tervoort, E.V.; Gauckler, L.J.: Mechanics and Microstructures of Concentrated Particle Gels. In: Journal of American Ceramic Society 88 (2005) 9, S. 2337-2348
- [Yua 83] Yuan, R.-Z.; Ouyang, S.-X.; Gao, Q.-Y.: Structure and hydraulic activity of slags in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. In: Silicates Industriels 48 (1983) 1, S. 3-6
- [Zac 32] Zachariasen, W.H.: The atomic arrangement in Glass. In: Journal of the American Chemical Society 54 (1932), S. 3841-3851

9 Anhang

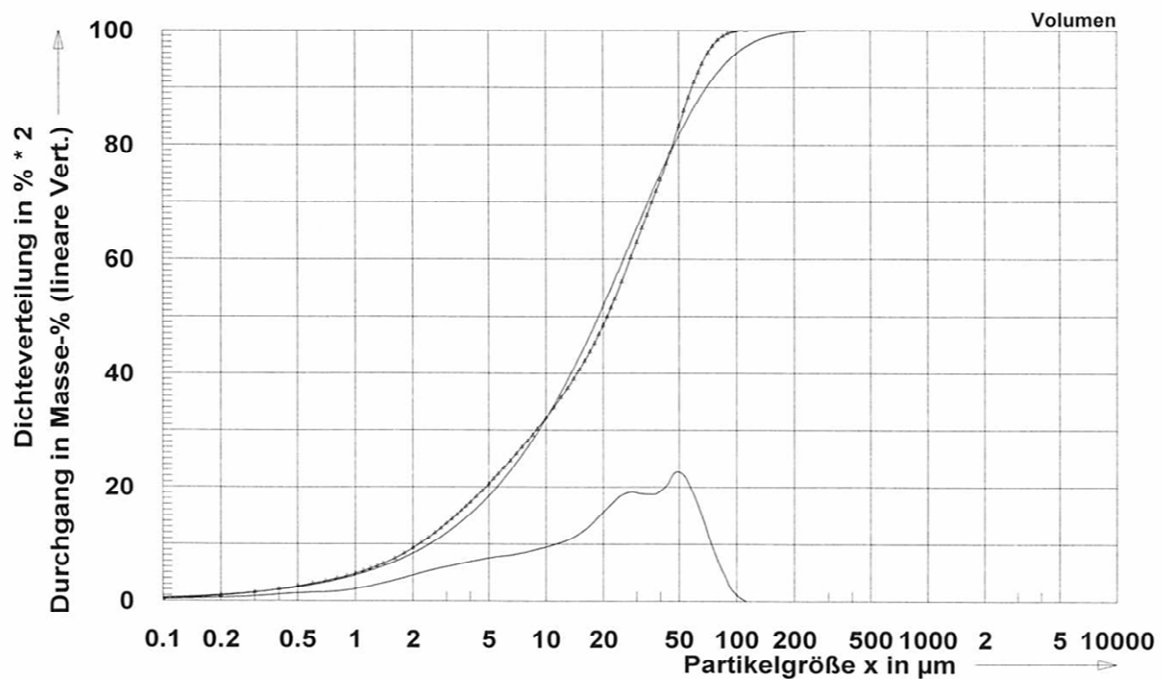
Korngrößenverteilung der gemahlenen Hüttensande

Korngrößenverteilung von Hüttensand HS A

x/ μm	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00	2.50
D(x)/%	0.32	1.45	2.56	3.54	4.80	7.01	9.29	11.51
s(x)/%	0.32	1.14	1.11	0.98	1.26	2.21	2.28	2.22
x/ μm	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00
D(x)/%	13.60	17.31	20.53	23.35	25.83	28.08	32.12	35.71
s(x)/%	2.09	3.71	3.22	2.82	2.48	2.25	4.04	3.59
x/ μm	14.00	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00
D(x)/%	39.00	42.15	48.38	60.33	65.40	73.80	78.55	88.23
s(x)/%	3.29	3.15	6.23	11.94	5.07	8.40	4.75	9.68
x/ μm	63.00	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00
D(x)/%	92.65	97.21	99.47	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	4.42	4.56	2.26	0.53	0.00	0.00	0.00	0.00
x/ μm	500.00	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Feinheitensparameter der RRSB-Funktion:

Lageparameter $x' = 28.18 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.90$ $Sq = 2.32 \%$ (LR)
 Lageparameter $x' = 27.01 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.91$ $Sq = 2.37 \%$ (GLR)
 Lageparameter $x' = 28.18 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.92$ $Sq = 2.22 \%$ (NM)

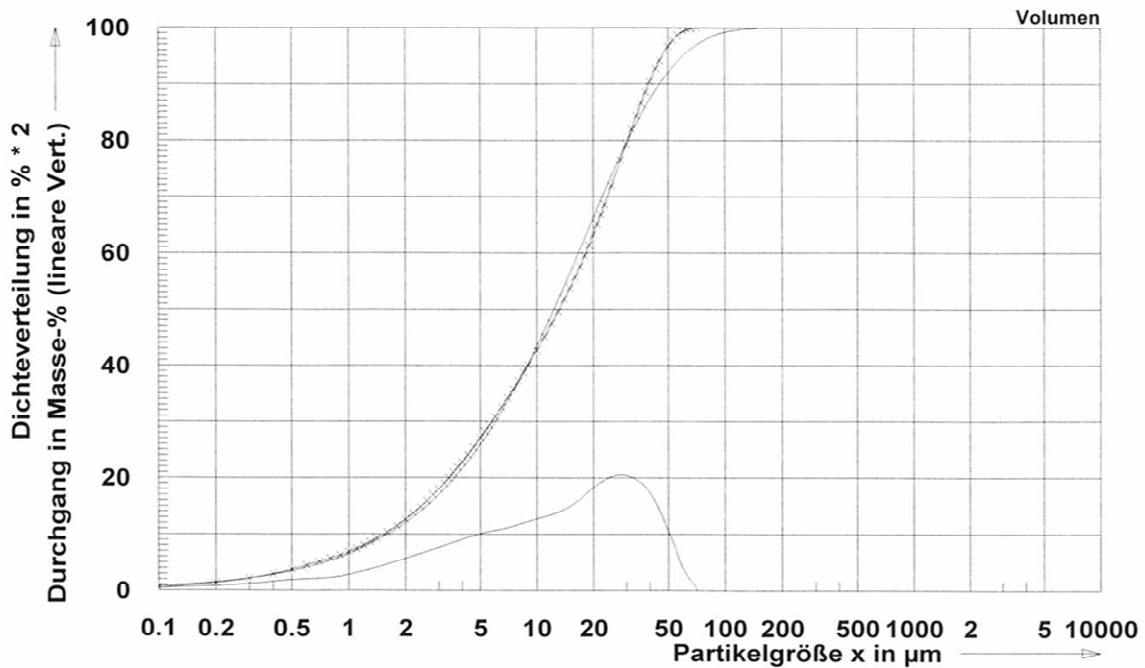


Korngrößenverteilung von Hüttensand HS B

x/ μm	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00	2.50
D(x)/%	0.49	2.16	3.75	5.13	6.86	9.74	12.61	15.37
s(x)/%	0.49	1.68	1.59	1.38	1.72	2.88	2.87	2.77
x/ μm	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00
D(x)/%	17.99	22.77	27.03	30.82	34.18	37.22	42.67	47.44
s(x)/%	2.62	4.78	4.27	3.79	3.36	3.05	5.45	4.76
x/ μm	14.00	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00
D(x)/%	51.72	55.70	63.23	76.49	81.94	90.42	94.14	98.66
s(x)/%	4.28	3.99	7.53	13.26	5.45	8.48	3.72	4.52
x/ μm	63.00	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00
D(x)/%	99.65	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.99	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x/ μm	500.00	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Feinheitensparameter der RRSB-Funktion:

Lageparameter $x' = 18.32 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.92$ $Sq = 1.78 \%$ (LR)
 Lageparameter $x' = 17.71 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.93$ $Sq = 1.85 \%$ (GLR)
 Lageparameter $x' = 18.32 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.93$ $Sq = 1.74 \%$ (NM)

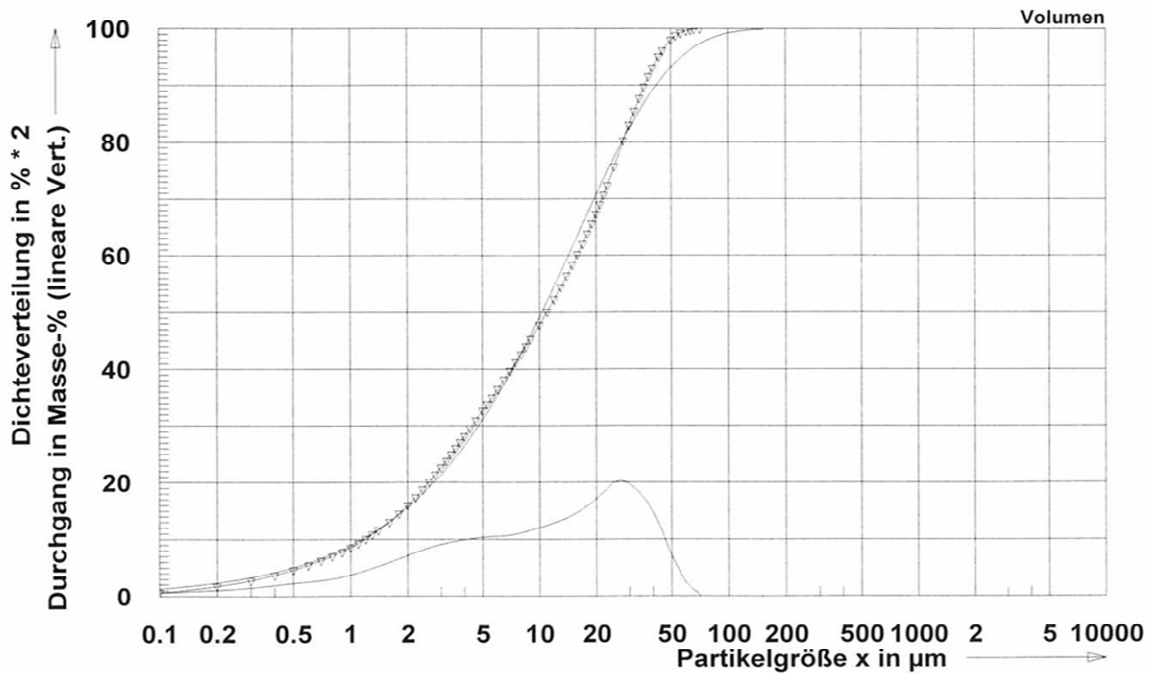


Korngrößenverteilung von Hüttensand HS C

x/ μm	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00	2.50
D(x)/%	0.63	2.74	4.63	6.32	8.57	12.33	15.99	19.46
s(x)/%	0.63	2.11	1.89	1.68	2.26	3.75	3.67	3.46
x/ μm	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00
D(x)/%	22.63	28.12	32.63	36.44	39.70	42.61	47.77	52.31
s(x)/%	3.18	5.48	4.52	3.80	3.26	2.91	5.16	4.54
x/ μm	14.00	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00
D(x)/%	56.41	60.22	67.31	80.21	85.46	93.08	96.11	99.24
s(x)/%	4.10	3.81	7.10	12.89	5.25	7.62	3.03	3.13
x/ μm	63.00	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00
D(x)/%	99.82	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.58	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x/ μm	500.00	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Feinheitsparameter der RRSB-Funktion:

Lageparameter $x' = 15.81 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.86$ $Sq = 1.91 \%$ (LR)
 Lageparameter $x' = 15.18 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.88$ $Sq = 2.02 \%$ (GLR)
 Lageparameter $x' = 15.81 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.86$ $Sq = 1.92 \%$ (NM)

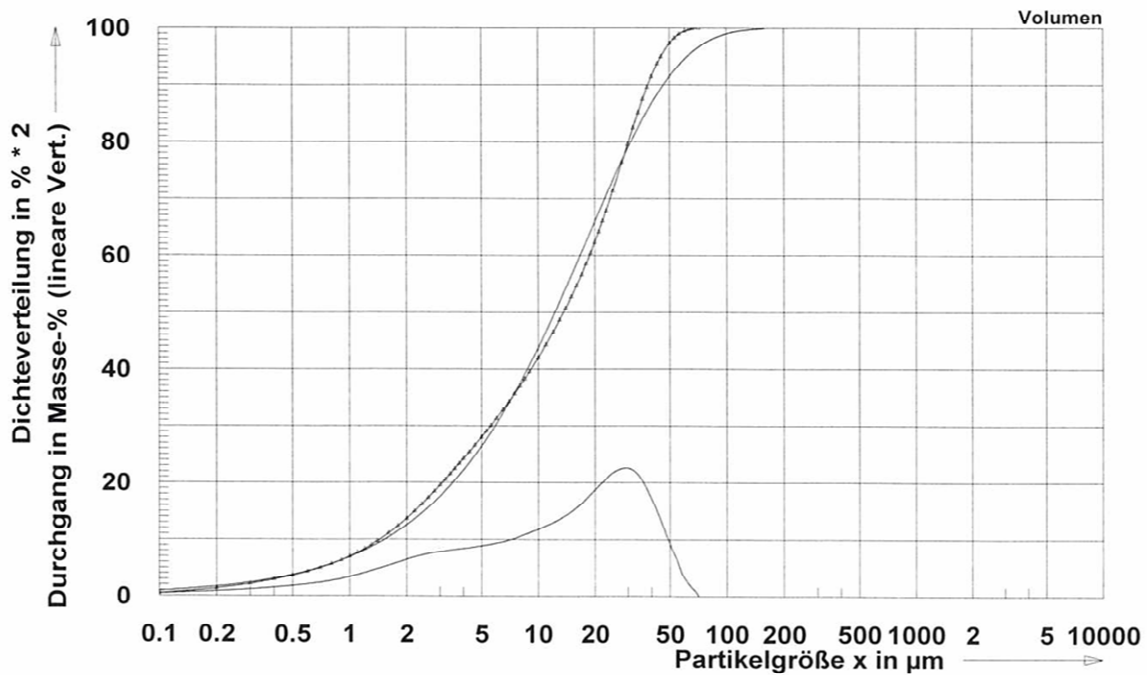


Korngrößenverteilung von Hüttensand HS D

x/ μm	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00	2.50
D(x)/%	0.47	2.10	3.58	4.97	6.97	10.37	13.68	16.76
s(x)/%	0.47	1.64	1.48	1.38	2.00	3.40	3.31	3.09
x/ μm	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00
D(x)/%	19.53	24.19	28.01	31.32	34.27	36.99	41.97	46.48
s(x)/%	2.77	4.65	3.83	3.31	2.95	2.72	4.98	4.51
x/ μm	14.00	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00
D(x)/%	50.67	54.65	62.29	76.40	82.42	91.38	94.96	98.94
s(x)/%	4.18	3.98	7.65	14.11	6.01	8.97	3.58	3.98
x/ μm	63.00	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00
D(x)/%	99.74	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.79	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x/ μm	500.00	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Feinheitparameter der RRSB-Funktion:

Lageparameter $x' = 18.44 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.89$ $Sq = 2.34 \%$ (LR)
 Lageparameter $x' = 17.65 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.92$ $Sq = 2.36 \%$ (GLR)
 Lageparameter $x' = 18.44 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.90$ $Sq = 2.29 \%$ (NM)

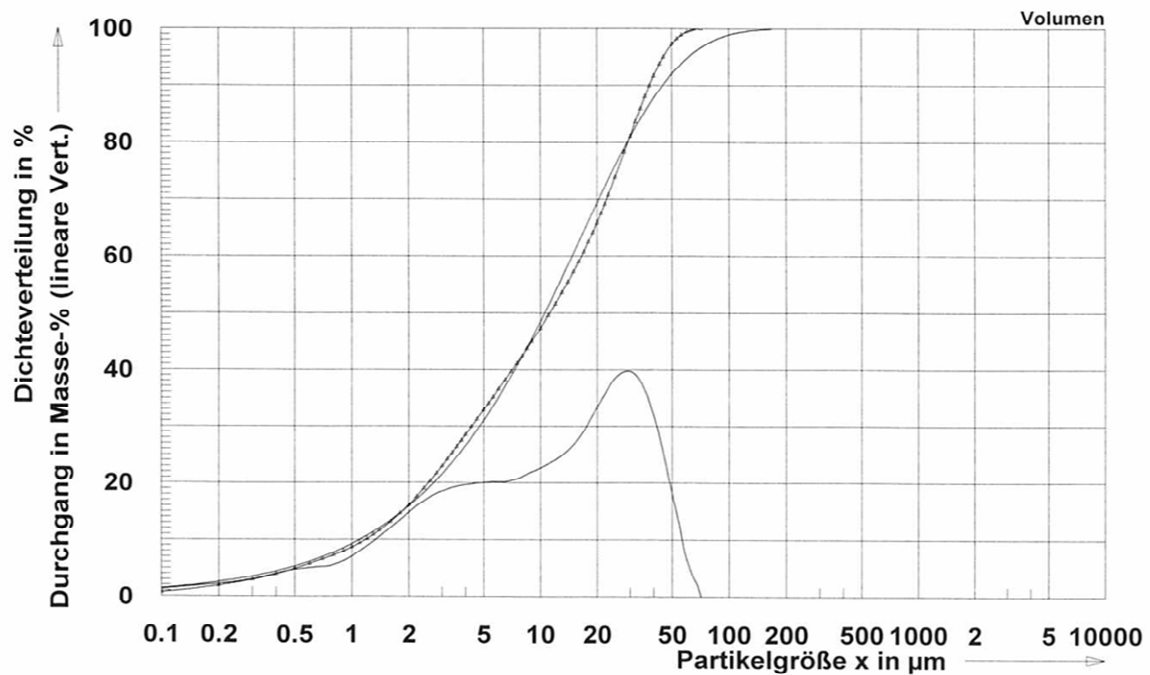


Korngrößenverteilung von Hüttensand HS E

x/ μm	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00	2.50
D(x)/%	0.68	2.88	4.87	6.55	8.65	12.35	16.09	19.67
s(x)/%	0.68	2.21	1.99	1.68	2.10	3.69	3.74	3.58
x/ μm	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00
D(x)/%	22.94	28.46	32.89	36.56	39.67	42.44	47.32	51.58
s(x)/%	3.27	5.51	4.43	3.67	3.12	2.76	4.88	4.26
x/ μm	14.00	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00
D(x)/%	55.41	58.99	65.79	78.28	83.57	91.63	95.00	98.90
s(x)/%	3.83	3.58	6.81	12.49	5.29	8.07	3.37	3.90
x/ μm	63.00	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00
D(x)/%	99.72	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.82	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x/ μm	500.00	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Feinheitsparameter der RRSB-Funktion:

Lageparameter $x' = 16.40 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.83$ $Sq = 2.08 \%$ (LR)
 Lageparameter $x' = 15.80 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.86$ $Sq = 2.12 \%$ (GLR)
 Lageparameter $x' = 16.40 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.83$ $Sq = 2.09 \%$ (NM)

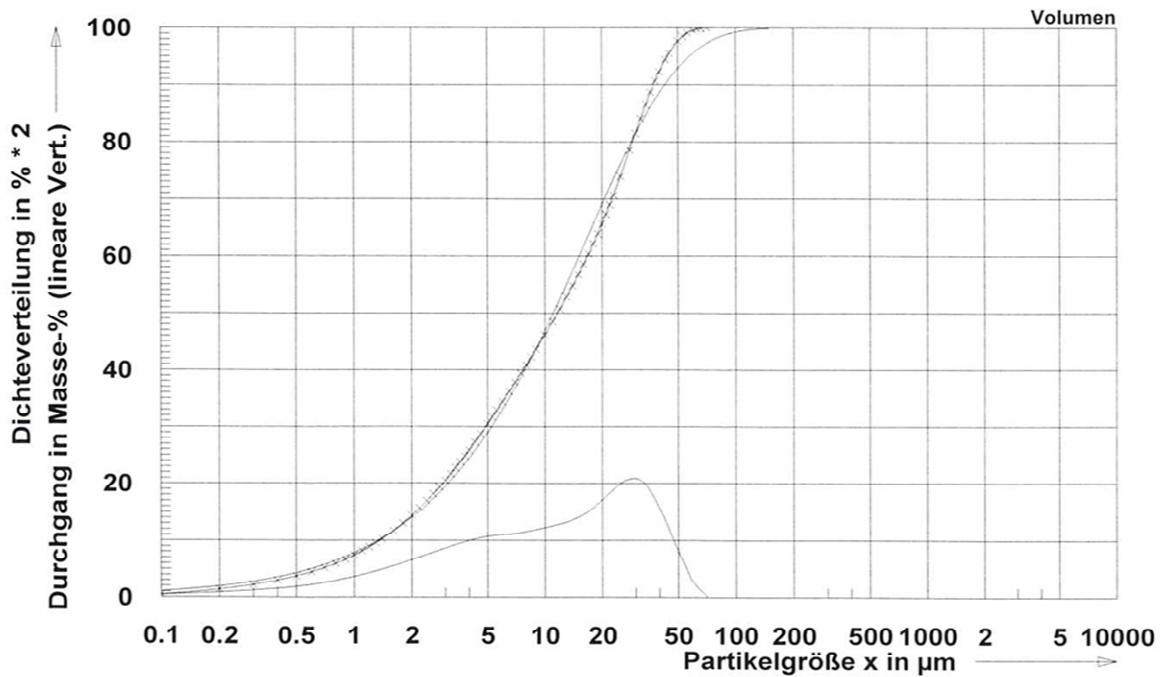


Korngrößenverteilung von Hüttensand HS F

x/ μm	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00	2.50
D(x)/%	0.48	2.19	3.72	5.19	7.39	10.95	14.33	17.52
s(x)/%	0.48	1.71	1.53	1.47	2.20	3.56	3.39	3.18
x/ μm	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00
D(x)/%	20.49	25.84	30.45	34.41	37.83	40.86	46.16	50.74
s(x)/%	2.97	5.35	4.61	3.96	3.42	3.03	5.30	4.58
x/ μm	14.00	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00
D(x)/%	54.82	58.58	65.62	78.57	84.12	92.35	95.58	99.09
s(x)/%	4.09	3.76	7.04	12.94	5.55	8.23	3.23	3.51
x/ μm	63.00	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00
D(x)/%	99.78	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.68	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x/ μm	500.00	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Feinheitensparameter der RRSB-Funktion:

Lageparameter $x' = 16.74 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.89$ Sq = 1.85 % (LR)
 Lageparameter $x' = 16.10 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.92$ Sq = 1.97 % (GLR)
 Lageparameter $x' = 16.74 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.89$ Sq = 1.86 % (NM)

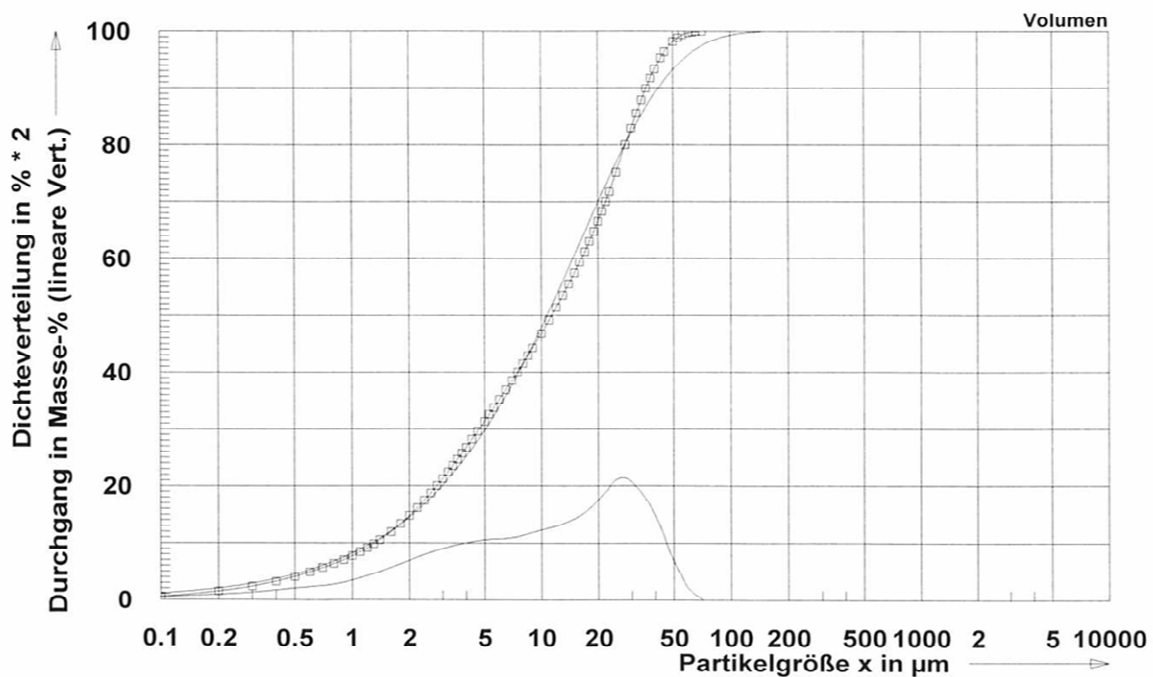


Korngrößenverteilung von Hüttensand HS G

x/ μm	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00	2.50
D(x)/%	0.53	2.38	4.10	5.64	7.71	11.24	14.76	18.12
s(x)/%	0.53	1.85	1.72	1.54	2.07	3.53	3.52	3.36
x/ μm	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00
D(x)/%	21.25	26.73	31.32	35.21	38.54	41.51	46.80	51.41
s(x)/%	3.13	5.49	4.59	3.89	3.33	2.97	5.28	4.61
x/ μm	14.00	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00
D(x)/%	55.53	59.34	66.51	80.00	85.51	93.34	96.35	99.32
s(x)/%	4.12	3.81	7.17	13.49	5.51	7.82	3.01	2.97
x/ μm	63.00	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00
D(x)/%	99.84	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.52	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x/ μm	500.00	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Feinheitsparameter der RRSB-Funktion:

Lageparameter $x' = 16.27 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.88$ $Sq = 1.93 \%$ (LR)
 Lageparameter $x' = 15.72 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.91$ $Sq = 1.98 \%$ (GLR)
 Lageparameter $x' = 16.27 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.88$ $Sq = 1.94 \%$ (NM)

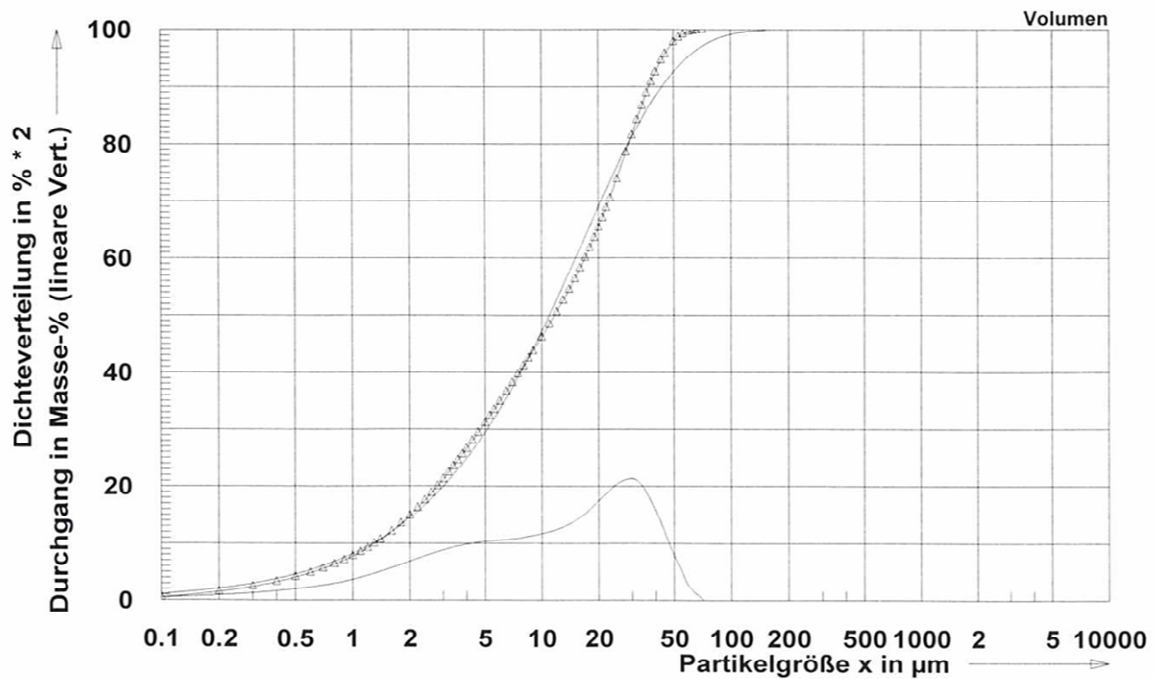


Korngrößenverteilung von Hüttensand HS H

x/ μm	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00	2.50
D(x)/%	0.52	2.35	3.99	5.51	7.69	11.30	14.80	18.10
s(x)/%	0.52	1.82	1.64	1.52	2.18	3.61	3.50	3.31
x/ μm	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00
D(x)/%	21.17	26.55	31.05	34.86	38.13	41.04	46.11	50.50
s(x)/%	3.06	5.38	4.50	3.81	3.28	2.90	5.07	4.39
x/ μm	14.00	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00
D(x)/%	54.46	58.19	65.30	78.49	84.16	92.51	95.73	99.15
s(x)/%	3.97	3.72	7.12	13.19	5.67	8.35	3.21	3.42
x/ μm	63.00	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00
D(x)/%	99.79	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.65	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x/ μm	500.00	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Feinheitensparameter der RRSB-Funktion:

Lageparameter $x' = 16.73 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.88$ $Sq = 2.04 \%$ (LR)
 Lageparameter $x' = 16.03 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.91$ $Sq = 2.15 \%$ (GLR)
 Lageparameter $x' = 16.73 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.87$ $Sq = 2.05 \%$ (NM)

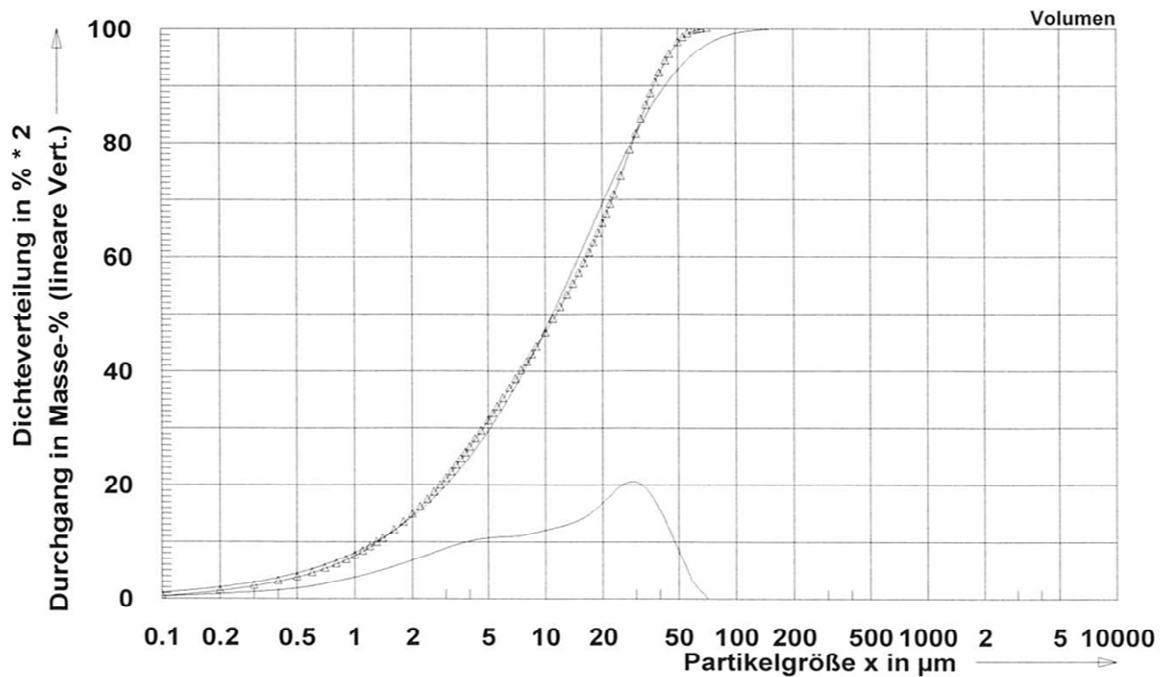


Korngrößenverteilung von Hüttensand HS I

x/ μm	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00	2.50
D(x)/%	0.49	2.22	3.75	5.25	7.53	11.21	14.70	17.97
s(x)/%	0.49	1.74	1.53	1.49	2.29	3.68	3.49	3.27
x/ μm	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00
D(x)/%	21.04	26.53	31.18	35.11	38.47	41.44	46.64	51.15
s(x)/%	3.06	5.50	4.65	3.93	3.36	2.97	5.20	4.51
x/ μm	14.00	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00
D(x)/%	55.16	58.85	65.76	78.57	84.03	92.14	95.40	99.03
s(x)/%	4.01	3.68	6.91	12.82	5.46	8.11	3.26	3.63
x/ μm	63.00	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00
D(x)/%	99.76	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.73	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x/ μm	500.00	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Feinheitensparameter der RRSB-Funktion:

Lageparameter $x' = 16.59 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.88$ $S_q = 1.88 \%$ (LR)
 Lageparameter $x' = 15.96 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.92$ $S_q = 2.01 \%$ (GLR)
 Lageparameter $x' = 16.59 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.87$ $S_q = 1.90 \%$ (NM)

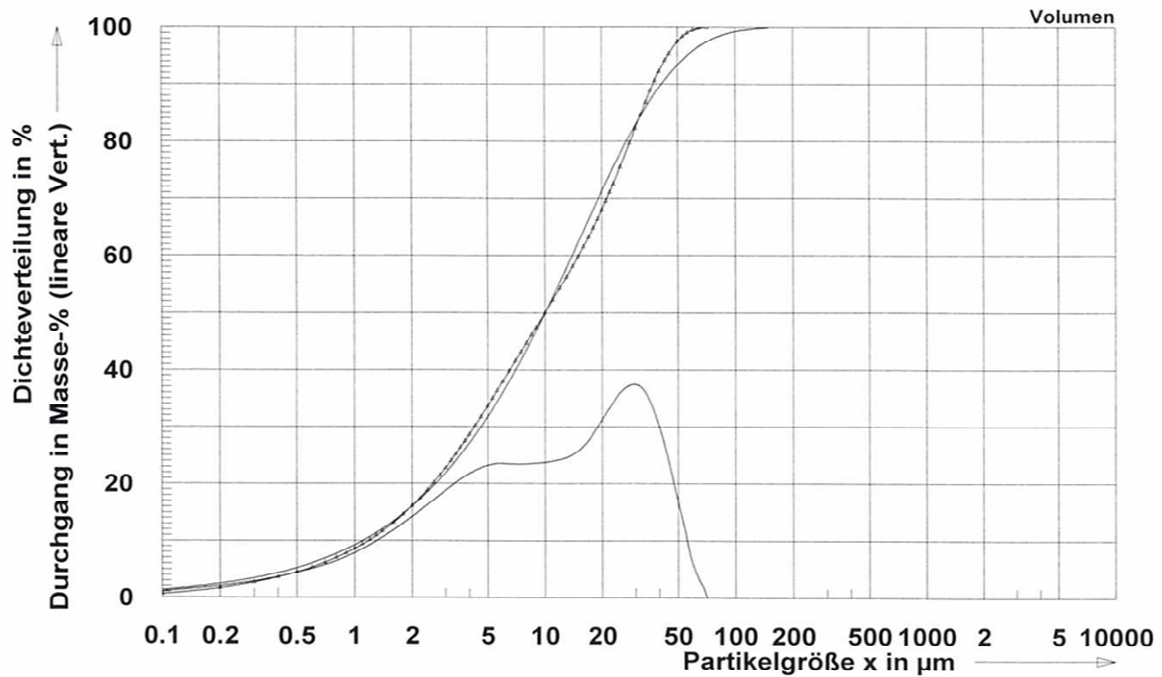


Korngrößenverteilung von Hüttensand HS J

x/ μm	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00	2.50
D(x)/%	0.59	2.64	4.48	6.18	8.58	12.41	16.07	19.51
s(x)/%	0.59	2.05	1.84	1.70	2.40	3.84	3.66	3.45
x/ μm	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00
D(x)/%	22.75	28.60	33.64	37.91	41.53	44.66	49.92	54.29
s(x)/%	3.24	5.85	5.03	4.27	3.62	3.13	5.26	4.37
x/ μm	14.00	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00
D(x)/%	58.08	61.52	67.94	79.63	84.61	92.23	95.38	99.00
s(x)/%	3.79	3.44	6.42	11.69	4.99	7.61	3.16	3.62
x/ μm	63.00	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00
D(x)/%	99.75	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.75	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x/ μm	500.00	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Feinheitparameter der RRSB-Funktion:

Lageparameter $x' = 15.46 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.85$ $Sq = 1.71 \%$ (LR)
 Lageparameter $x' = 14.99 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.89$ $Sq = 1.84 \%$ (GLR)
 Lageparameter $x' = 15.46 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.84$ $Sq = 1.73 \%$ (NM)

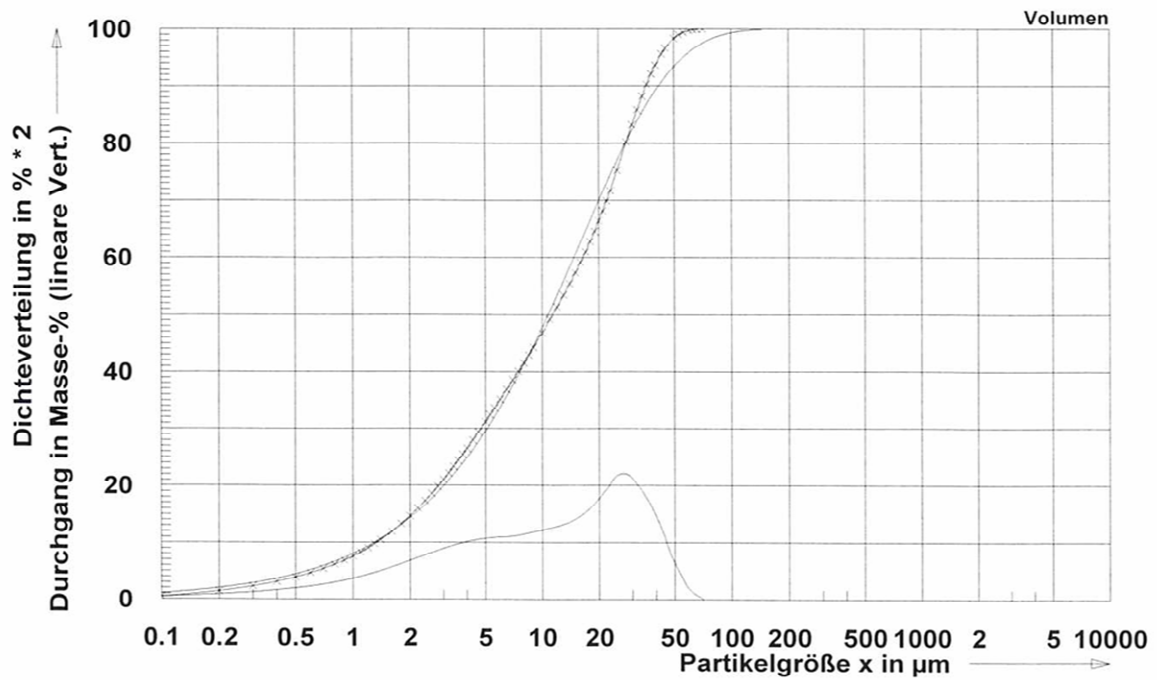


Korngrößenverteilung von Hüttensand HS K

x/ μm	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00	2.50
D(x)/%	0.49	2.25	3.85	5.36	7.55	11.15	14.63	17.93
s(x)/%	0.49	1.76	1.60	1.51	2.19	3.60	3.48	3.30
x/ μm	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00
D(x)/%	21.02	26.52	31.18	35.13	38.52	41.53	46.80	51.35
s(x)/%	3.08	5.50	4.66	3.96	3.39	3.00	5.27	4.55
x/ μm	14.00	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00
D(x)/%	55.40	59.17	66.35	80.17	85.81	93.66	96.61	99.40
s(x)/%	4.06	3.77	7.18	13.82	5.64	7.85	2.95	2.79
x/ μm	63.00	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00
D(x)/%	99.86	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.46	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x/ μm	500.00	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Feinheitparameter der RRSB-Funktion:

Lageparameter $x' = 16.27 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.89$ $S_q = 1.98 \%$ (LR)
 Lageparameter $x' = 15.66 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.92$ $S_q = 2.06 \%$ (GLR)
 Lageparameter $x' = 16.27 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.89$ $S_q = 1.99 \%$ (NM)

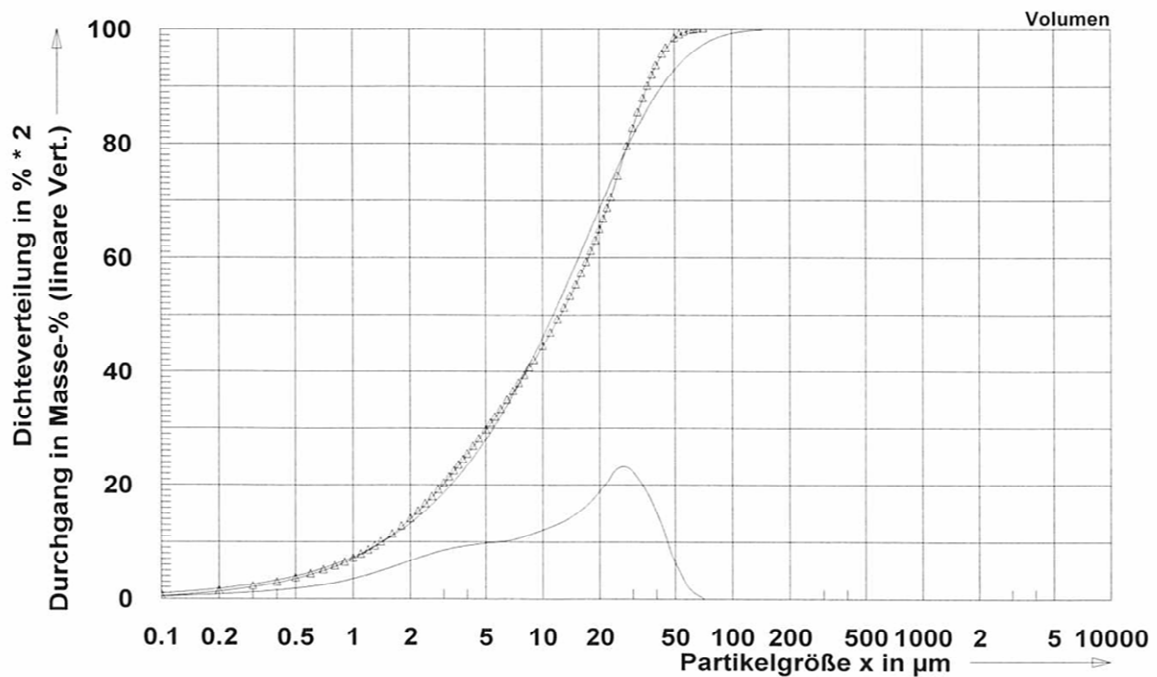


Korngrößenverteilung von Hüttensand HS L

x/ μm	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00	2.50
D(x)/%	0.44	2.05	3.52	4.93	7.02	10.54	13.96	17.20
s(x)/%	0.44	1.60	1.47	1.41	2.10	3.51	3.42	3.23
x/ μm	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00
D(x)/%	20.17	25.33	29.61	33.23	36.37	39.21	44.35	48.94
s(x)/%	2.98	5.16	4.27	3.62	3.14	2.84	5.14	4.60
x/ μm	14.00	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00
D(x)/%	53.16	57.14	64.78	79.37	85.31	93.54	96.60	99.42
s(x)/%	4.21	3.98	7.64	14.58	5.94	8.23	3.05	2.83
x/ μm	63.00	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00
D(x)/%	99.87	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.45	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x/ μm	500.00	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Feinheitensparameter der RRSB-Funktion:

Lageparameter $x' = 17.09 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.90$ Sq = 2.20 % (LR)
 Lageparameter $x' = 16.38 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.93$ Sq = 2.26 % (GLR)
 Lageparameter $x' = 17.09 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.91$ Sq = 2.18 % (NM)

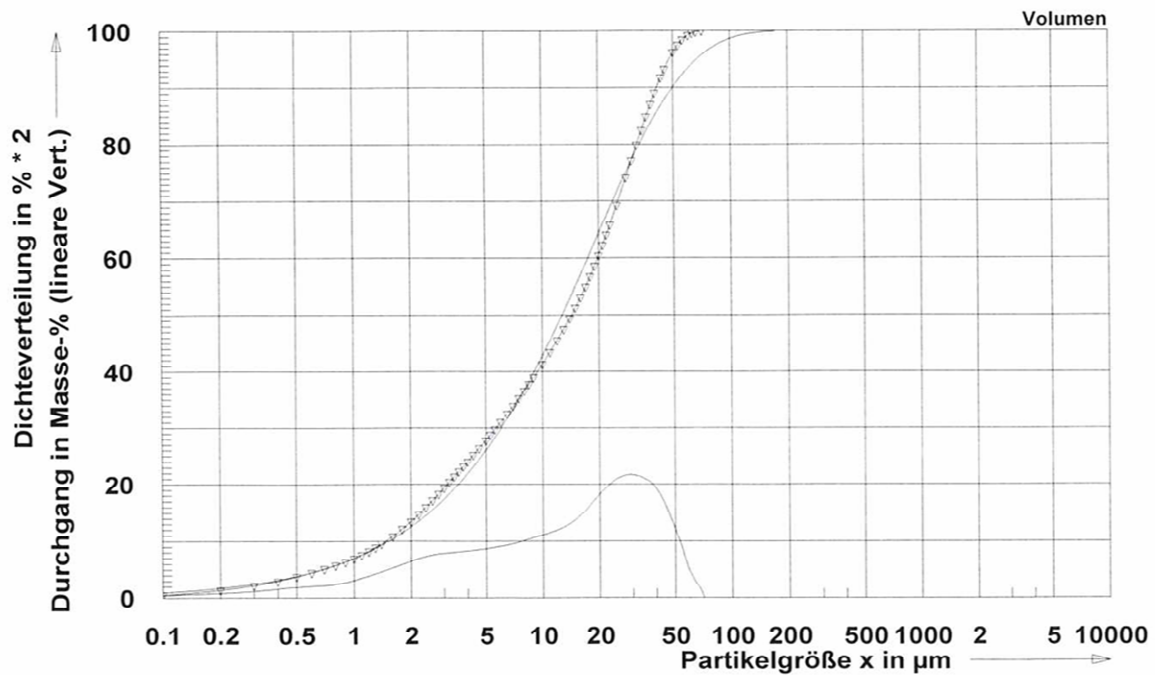


Korngrößenverteilung von Hüttensand HS O

x/ μm	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00	2.50
D(x)/%	0.50	2.20	3.78	5.15	6.96	10.19	13.47	16.59
s(x)/%	0.50	1.70	1.58	1.38	1.80	3.23	3.28	3.12
x/ μm	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00
D(x)/%	19.39	24.02	27.80	31.04	33.91	36.54	41.28	45.49
s(x)/%	2.80	4.64	3.77	3.24	2.87	2.63	4.75	4.21
x/ μm	14.00	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00
D(x)/%	49.36	53.07	60.41	74.09	79.87	89.08	93.24	98.41
s(x)/%	3.87	3.72	7.34	13.68	5.78	9.20	4.16	5.18
x/ μm	63.00	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00
D(x)/%	99.58	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	1.16	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x/ μm	500.00	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Feinheitensparameter der RRSB-Funktion:

Lageparameter $x' = 19.35 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.87$ Sq = 2.43 % (LR)
 Lageparameter $x' = 18.48 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.90$ Sq = 2.45 % (GLR)
 Lageparameter $x' = 19.35 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.89$ Sq = 2.38 % (NM)

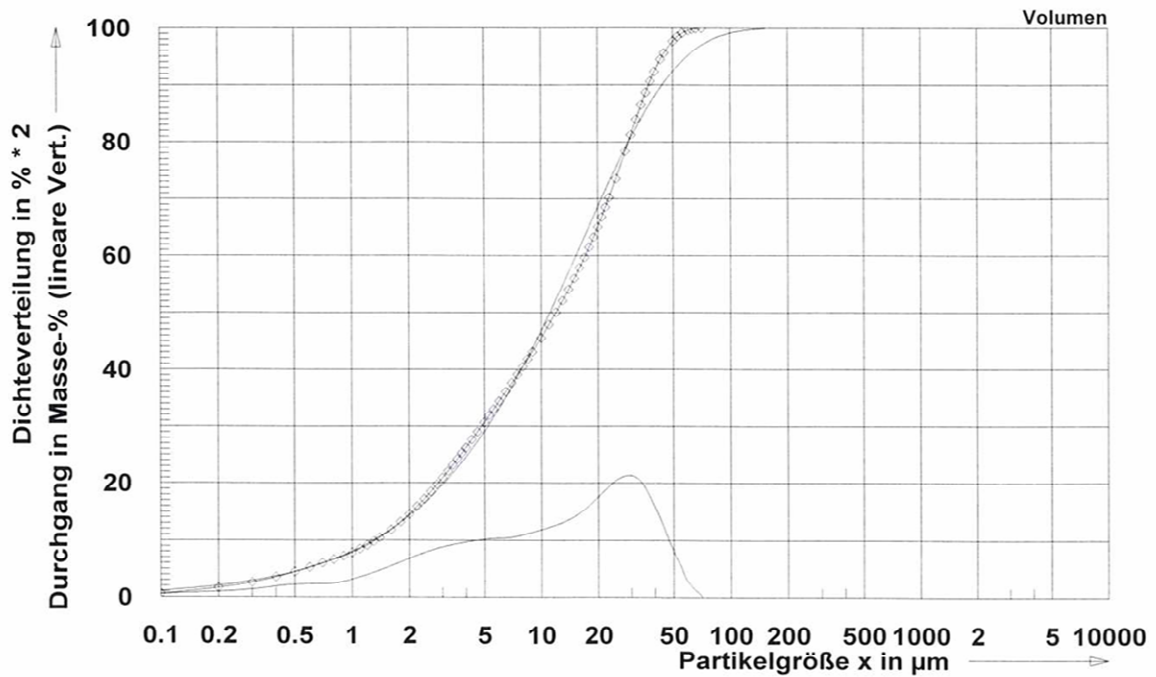


Korngrößenverteilung von Hüttensand HS P

x/ μm	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00	2.50
D(x)/%	0.60	2.57	4.44	5.99	7.83	11.12	14.52	17.83
s(x)/%	0.60	1.98	1.86	1.55	1.85	3.29	3.40	3.31
x/ μm	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00
D(x)/%	20.90	26.23	30.66	34.40	37.60	40.46	45.54	50.01
s(x)/%	3.07	5.33	4.43	3.74	3.20	2.86	5.08	4.47
x/ μm	14.00	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00
D(x)/%	54.05	57.83	65.02	78.30	83.98	92.35	95.60	99.11
s(x)/%	4.04	3.78	7.19	13.28	5.68	8.37	3.25	3.50
x/ μm	63.00	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00
D(x)/%	99.78	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.67	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x/ μm	500.00	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Feinheitensparameter der RRSB-Funktion:

Lageparameter $x' = 16.95 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.87$ Sq = 2.06 % (LR)
 Lageparameter $x' = 16.29 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.89$ Sq = 2.12 % (GLR)
 Lageparameter $x' = 16.95 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.88$ Sq = 2.05 % (NM)



Korngrößenverteilung von Hüttensand HS Q

x/ μm	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00	2.50
D(x)/%	0.57	2.48	4.30	5.81	7.62	10.87	14.23	17.48
s(x)/%	0.57	1.91	1.82	1.51	1.81	3.25	3.36	3.26
x/ μm	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00
D(x)/%	20.48	25.63	29.90	33.53	36.67	39.51	44.60	49.10
s(x)/%	3.00	5.15	4.26	3.63	3.15	2.84	5.09	4.50
x/ μm	14.00	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00
D(x)/%	53.20	57.07	64.59	78.49	84.26	92.56	95.74	99.14
s(x)/%	4.10	3.88	7.51	13.91	5.77	8.29	3.18	3.40
x/ μm	63.00	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00
D(x)/%	99.79	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.65	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x/ μm	500.00	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
s(x)/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Feinheitparameter der RRSB-Funktion:

Lageparameter $x' = 17.19 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.88$ $Sq = 2.14 \%$ (LR)
 Lageparameter $x' = 16.50 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.90$ $Sq = 2.20 \%$ (GLR)
 Lageparameter $x' = 17.19 \mu\text{m}$; Steigungsmaß $n = 0.89$ $Sq = 2.11 \%$ (NM)

